η^3-Allyl-Metall-Schwefel-Komplexe des Palladiums und Platins

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

MARTIN RUBACH

aus Essen

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549615_0024

η^3-Allyl-Metall-Schwefel-Komplexe des Palladiums und Platins

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

MARTIN RUBACH

aus Essen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. B. Bogdanović
Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1981

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Bogdanović im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme am Institut und die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. B. Bogdanović, möchte ich danken für die Einführung in das Arbeitsgebiet, die Überlassung des Themas, fördernde Diskussionen sowie die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen, Auswertungen und Interpretationshilfen: Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie), Prof. Dr. E.G. Hoffmann, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott (Kernresonanzspektroskopie), Priv.-Doz. Dr. C. Krüger (Röntgenstrukturanalyse), Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie) und Dr. K. Seevogel (IR- und Ramanspektroskopie).

Dabei gilt mein besonderer Dank den Mitarbeitern in der Kernresonanzspektroskopie sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für ein Promotionsstipendium.

Herrn Prof. Dr. G. Snatzke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Frau U. Wilczok danke ich für die Durchführung einiger Experimente, Fräulein P. Roefke und Fräulein S. Helligrath für die Unterstützung meiner präparativen Arbeiten.

Für Bettina

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Allgemeiner Teil		
Einleitung		1
1.	Mercaptokomplexe des Palladiums und Platins	6
1.1.	Bekanntes über Mercaptokomplexe der Übergangsmetalle	6
1.2.	trans-Hydridomercaptobis(tricyclohexylphosphan)-palladium (7)	8
2.	Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen	11
2.1.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_x$ (8) und $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_x$ (8a)	11
2.1.1.	Darstellung	12
2.1.2.	Versuche zur spektroskopischen Charakterisierung	13
2.1.3.	Versuche zur chemischen Charakterisierung	14
2.2.	Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dipalladium (9) und Di(μ-mercapto)-bis(η^3-2-methylallyl)dipalladium (9a)	16
2.2.1.	Darstellung	17
2.2.2.	Spektroskopische Charakterisierung	18
2.2.2.1.	^{1}H-NMR-Spektren	18
2.2.2.2.	IR-Spektren	21
2.2.2.3.	Raman-Spektren	21
2.2.3.	Chemische Charakterisierung	23
3.	Thio(η^3-allyl)palladiumverbindungen	26
3.1.	Monometallsysteme	26
3.1.1.	Darstellung von $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)	27
3.1.2.	Spektroskopische Charakterisierung	28
3.1.3.	Chemische Charakterisierung	30
3.1.4.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)	32
3.1.4.1.	Darstellung von 11 aus 9 und 4 bzw. 3	33

		Seite
3.1.4.2.	Reaktion von 11 mit Triphenylphosphan	36
3.2.	Mehrmetallsysteme	40
3.2.1.	Gemischte η^3-Allylpalladiumnickel- bzw. -palladiumplatin-Schwefelkomplexe 13 bzw. 14	41
3.2.2.	Reaktion von 9 und 9a mit Butyllithium zu den anionischen η^3-Allylpalladium-Schwefelclustern 15 und 15a	44
3.2.3.	Reaktion von 15 mit Tetra-n-butylammoniumperchlorat (TBAP) zu 16	50
4.	Mercapto(η^3-allyl)platinverbindungen	54
4.1.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSH]_x$ (17) und $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$ (17a)	54
4.1.1.	Darstellung	54
4.1.2.	Versuche zur Charakterisierung	55
5.	Thio(η^3-allyl)platinverbindungen	57
5.1.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)	57
6.	η^3-Allylmetall-Schwefelcluster als Hydrierkatalysatoren	58
6.1.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)	59
6.1.1.	Hydrierung und Isomerisierung von Hexen-(1)	60
6.1.2.	Hydrierung von Cyclooctadien-(1,3)	61
6.1.3.	Hydrierung von Tolan	62
6.1.4.	Hydrierung von Hexin-(3)	63
6.2.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)	68
6.3.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)	70
6.4.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pt_2S]_x$ (18)	71
6.5.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (14)	73
6.6.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (13)	74
Zusammenfassung		78

Experimenteller Teil

		Seite
7.1.	Darstellung und Reinigung der Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	88
7.2.	Analysenverfahren	91
7.3.	Spektroskopische Messungen	94
7.4.	Röntgenstrukturanalyse von 12	95
7.4.1.	Intensitätsmessungen	95
7.4.2.	Lösung der Struktur und Verfeinerung	96
8.1.	trans-Hydridomercaptobis(tricyclohexylphosphan)-palladium (7)	100
8.1.1.	Darstellung	100
8.1.2.	Charakterisierung	100
8.2.	Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen	101
8.2.1.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_x$ (8)	101
8.2.1.1.	Darstellung	101
8.2.1.2.	Charakterisierung	101
8.2.2.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_x$ (8a)	102
8.2.2.1.	Darstellung	102
8.2.2.2.	Charakterisierung	103
8.2.3.	Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dipalladium (9)	103
8.2.3.1.	Darstellung	103
8.2.3.2.	Charakterisierung	104
8.2.4.	Di(μ-mercapto)-bis(η^3-2-methylallyl)dipalladium (9a)	105
8.2.4.1.	Darstellung	105
8.2.4.2.	Charakterisierung	105
8.3.	Thio(η^3-allyl)palladiumverbindungen	106
8.3.1.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)	106

		Seite
8.3.1.1.	Darstellung	106
8.3.1.2.	Charakterisierung	107
8.3.1.3.	Umsetzung mit CO	108
8.3.1.4.	Umsetzung mit H_2	108
8.3.1.5.	Reaktion mit Triphenylphosphan	109
8.3.2.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)	110
8.3.2.1.	Darstellung	110
8.3.2.1.1.	aus 3 und Schwefel	110
8.3.2.1.2.	aus 9 und 3	110
8.3.2.1.3.	aus 9 und 4	111
8.3.3.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (13)	112
8.3.3.1.	Darstellung	112
8.3.3.2.	Charakterisierung	112
8.3.4.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (14)	112
8.3.4.1.	Darstellung	112
8.3.4.2.	Charakterisierung	113
8.3.5.	Reaktion von 9 mit Butyllithium zu 15	113
8.3.6.	Reaktion von 9a mit Butyllithium zu 15a	114
8.3.7.	Umsetzung von 15 mit TBAP zu 16	115
8.4.	Umsetzung von 2 mit H_2S	115
8.5.	Mercapto(η^3-allyl)platinverbindungen	116
8.5.1.	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSH]_x$ (17)	116
8.5.1.1.	Darstellung	116
8.5.1.2.	Charakterisierung	117
8.5.2.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$ (17a)	118
8.5.2.1.	Darstellung	118
8.5.2.2.	Charakterisierung	118

		Seite
8.6.	Thio(η^3-allyl)platinverbindungen	119
8.6.1.	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)	119
8.6.1.1.	Darstellung	119
8.6.1.2.	Charakterisierung	120
9.	Versuche zur katalytischen Hydrierung	120
9.1.	Hydrierungen mit 10 als Katalysator	120
9.1.1.	Hexen-(1)	120
9.1.2.	COD-(1,3)	121
9.1.3.	Tolan	121
9.1.4.	Hexin-(3)	121
9.2.	Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Hydrierung von Hexin-(3)	122
9.2.1.	mit 10 als Katalysator	122
9.2.2.	mit 11 als Katalysator	122
9.2.3.	mit 19 als Katalysator	123
9.2.4.	mit 18 als Katalysator	124
9.2.5.	mit 14 als Katalysator	124
9.2.6.	mit 13 als Katalysator	125
Literaturverzeichnis		126

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
br	breit
Bu	Butyl-
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl-
Cy	Cyclohexyl-
d	Dublett
d.Th.	der Theorie
Et	Ethyl-
Et_2O	Ether
GC	Gaschromatographie
HV	Hochvakuum (10^{-5} bis 10^{-6} Torr)
IR	Infrarot
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	mittel, Multiplett
M	Metall
Me	Methyl-
MS	Massenspektrometrie
MG	Molekulargewicht
n-Bu	n-Butyl-
NMR	nuclear magnetic resonance
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} bis 10^{-2} Torr)
Ph	Phenyl-
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
sh	Schulter
Std(n).	Stunde(n)
TBAP	Tetra(n-butyl)ammoniumperchlorat
THF	Tetrahydrofuran
tr	Triplett
w	schwach

Allgemeiner Teil

Einleitung

In den letzten Jahren hat die Zahl der bekannten Mehrkernkomplexe ständig zugenommen. Dabei fanden Clusterverbindungen[1] der Übergangsmetalle besonderes Interesse[2]. Sie werden wegen ihrer strukturellen Beziehungen zu Metallen bzw. Metalloberflächen als Modellsysteme zum Studium der an Metalloberflächen ablaufenden katalytischen Reaktionen angesehen[3]. So sind einerseits die in Clustern auftretenden Bindungsverhältnisse[4], andererseits ihre Eigenschaften als homogene und heterogene Katalysatoren Gegenstand von Untersuchungen[5]. In einigen Fällen haben Clusterverbindungen als homogene Katalysatoren bzw. deren Vorläufer bereits potentielle industrielle Bedeutung erlangt, so zum Beispiel Rhodium-Carbonyl-Cluster für die Herstellung von Ethylenglykol und Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff nach dem Union-Carbide-Verfahren[6]. Allerdings ist in vielen Fällen nicht klar, ob die katalytisch aktiven Spezies wirklich Clusterverbindungen sind, denn es ist nicht auszuschließen, daß unter den Reaktionsbedingungen die Systeme in kleinere Fragmente zerlegt werden, welche sich nach erfolgter Reaktion wieder zu größeren Aggregaten oder zu ursprünglichen Komplexen zusammenfügen, die anschließend isoliert werden.

Es liegen jedoch bereits auch solche Untersuchungen vor, in denen mögliche Zwischenstufen der Katalyse isoliert und als Cluster charakterisiert werden konnten[7]. Ein überzeugender Beweis für die Beteiligung eines Clusters als aktive Spezies in katalytischen Reaktionen wäre das Auftreten der asymmetrischen Induktion bei Verwendung von chiralen Clustern als Katalysatoren. Solche Verbindungen sind erst seit kurzem durch direkten Metallaustausch[8] und durch Antipodentrennung[9] zugänglich.

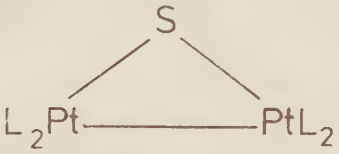
Eine Reihe von technisch bedeutenden heterogenen Katalysatoren enthalten mehr als eine Sorte von Metallatomen[10]. Unter anderem aus diesem Grund wurde in jüngster Zeit das Interesse auch auf Mischmetallcluster[11] bzw. deren katalytische Reaktionen[12] gelenkt.

Will man chemisch bzw. katalytisch reaktive Clustersysteme erhalten, so sollte deren Aufbau grundsätzlich zwei Forderungen erfüllen. Zum einen sollen verbrückende Liganden im Molekülverband vorhanden sein, um die einzelnen Metallzentren zusammenzuhalten und dadurch die Stabilität des Clusterkerns zu gewährleisten, zum anderen sollen an den Metallatomen auch leicht ablösbare Liganden gebunden sein, durch deren Dissoziation freie Koordinationsstellen am Metall entstehen können. Als Brückenliganden sind in der Metallclusterchemie hauptsächlich CO-Gruppen und Halogenatome bekannt, während als terminale Substituenten in der Regel ebenfalls Carbonylgruppen, Phosphane oder auch Cyclopentadienylgruppen fungieren.

In den letzten Jahren konnten in unserer Arbeitsgruppe die ersten Metallcluster synthetisiert werden, die Schwefelatome als stabilisierende Liganden und außerdem nur η^3-Allylgruppen als reaktive Liganden enthielten[37]. Während schwefelhaltige organische Gruppen wie Thioether, Mercaptane und Schwefel-Heterocyclen bereits seit langem bekannt sind[13], sind metallorganische Verbindungen mit Thioliganden, bei denen Schwefelatome als Liganden vorliegen, erst in der neueren Zeit Gegenstand intensiver Forschung geworden[14]. Insbesondere im Zusammenhang mit der Clusterchemie kommt dem Schwefel eine zunehmende Bedeutung zu. Aufgrund seiner elektronischen Struktur ist er nämlich dazu befähigt, auf vielfache Art und Weise Metall-Schwefel-Bindungen auszubilden, was ihn für die Clusterchemie

zu einem besonders interessanten Liganden werden läßt, wobei außerdem die Möglichkeit zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen offen bleibt. Ich möchte dies an einigen ausgewählten Beispielen verdeutlichen. So kann das Schwefelatom wie in (1) als Zweielektronen-Donor zwischen zwei Metallatomen auftreten.

15)

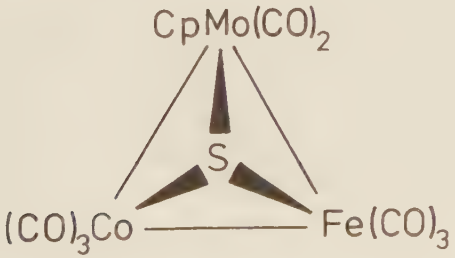


(1)

$L = P(C_6H_5)_3$

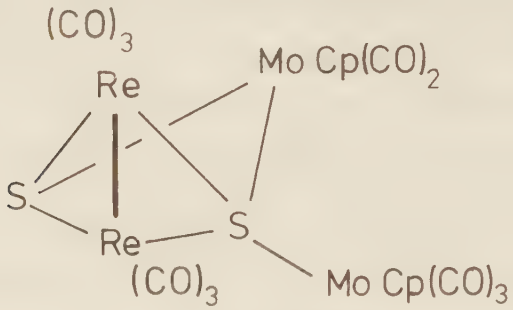
Die häufigste Bindungssituation ist jedoch diejenige, in der der Schwefel als Vierelektronen-Donor unter Verwendung eines freien Elektronenpaares, wie bei dem Molybdäncluster in (2), eine Dreifachbrücke aufbaut.

16)



(2)

Außerdem kann das Schwefelatom noch als Sechselektronen-Donor vierfach verbrückend auftreten (3), wobei ihm dann eine annähernd tetraedrische Umgebung zukommt.

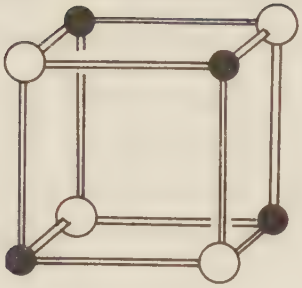


17)

(3)

Bei allen aufgeführten Strukturtypen können Metall-Metall-Bindungen vorhanden sein oder auch fehlen.

Ein weiterer Grund für die intensive Erforschung von Übergangsmetallschwefelverbindungen liegt in der Tatsache, daß Metall-Schwefel-Systeme in den biologischen Prozessen, wie z.B. bei der Photosynthese, eine eminent wichtige Rolle spielen[18]. Mit am besten erforscht sind die Eisen-Schwefel-Proteine[19]. Es liegen bereits Röntgenstrukturanalysen der aktiven Zentren einiger Redox-Proteine vor[20]. Dabei zeigt sich, daß Eisen und Schwefel ein kubanartiges Clustersystem (4) bilden, in dem die Schwefelatome wiederum als Vierelektronen-Donoren dreifach verbrückend und somit in ihrer bevorzugten Geometrie auftreten.



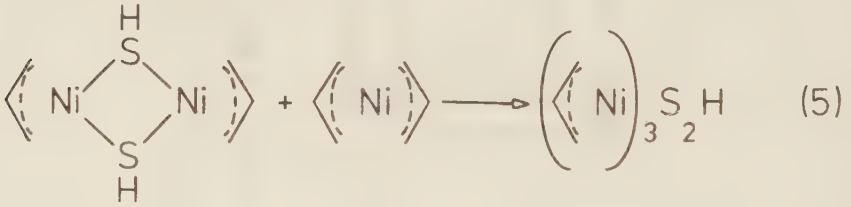
(4)

Seitdem die Strukturen einiger natürlich vorkommender Metall-Schwefel-Proteine bekannt sind, bemüht man sich mit Erfolg darum, Modellkomplexe zu synthetisieren, welche ebenfalls den 4Fe-4S-Kern enthalten[22].

Obwohl die Clusterchemie aus den oben genannten Gründen ein sehr aktuelles Forschungsgebiet ist, stellt die gezielte Synthese solcher Verbindungen nach wie vor ein großes Problem dar[12a]. Für einige Clustersysteme existieren jedoch erfolgversprechende Konzepte zu ihrer Darstellung[23].

Unter den geschilderten Aspekten ergab sich für die vorliegende Arbeit die folgende Problemstellung. Es sollte versucht werden, auf gezieltem Wege schwefelverbrückte Mehrkernmetallverbindungen des Palladiums und Platins mit allylischen Liganden darzustellen und zu charakterisieren sowie Aussagen über ihre katalytischen Eigenschaften zu treffen.

Als Ausgangsstoff zur Synthese von Mehrkern-Nickelverbindungen ist in unserem Arbeitskreis das Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dinickel (1a) verwendet worden[24].



1a 1

Mein Ziel war es zunächst, eine entsprechende Mercapto-Palladiumverbindung zu synthetisieren, um sie als Ausgangsverbindung für die Synthese von Allylpalladium-Schwefel-Clustern bzw. gemischten Clustern dieses Typs einzusetzen. Zur Einführung möchte ich im folgenden einen kurzen Überblick über die Mercaptokomplexe in der Übergangsmetallchemie geben.

1. Mercaptokomplexe des Palladiums und Platins

1.1. Bekanntes über Mercaptokomplexe der Übergangsmetalle

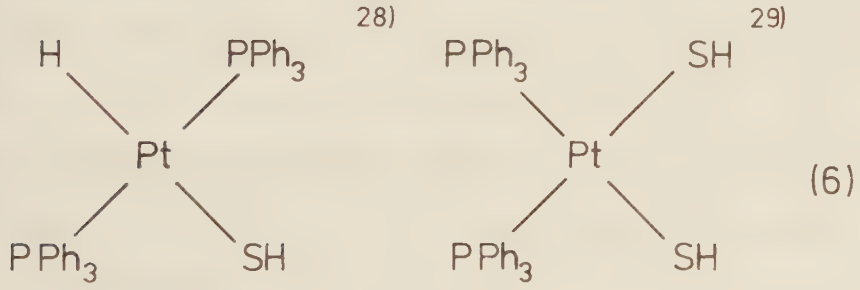
Im Gegensatz zur organischen Chemie und besonders zur Biochemie, wo Mercaptane eine große Rolle spielen[25], ist die SH-Gruppe in der Übergangsmetallchemie als Ligand erst seit relativ kurzer Zeit bekannt. Demzufolge ist auch nur eine vergleichsweise geringe Zahl von etwa 50 SH-Übergangsmetallkomplexen in der Literatur beschrieben. Die erste dieser Veröffentlichungen[26] stammt aus dem Jahre

1965. Von den verwendeten Bezeichnungen für die SH-Gruppe ist die der Mercaptogruppe[27] mit am gebräuchlichsten, und ich habe daher diese Bezeichnung in der vorliegenden Arbeit übernommen.

Einen Überblick über die bis 1980 in der Literatur beschriebenen Mercaptokomplexe von Übergangsmetallen gibt Göttsch[24]. Solche Verbindungen sind bekannt von Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin.

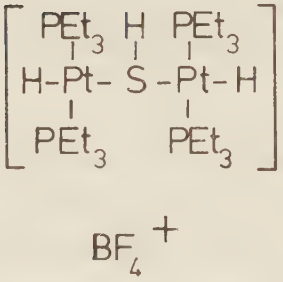
Die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten der Mercaptogruppe sind anhand von Beispielen aus der Platin- bzw. Palladiumkomplexchemie verdeutlicht (6, 7), da sie für meine Arbeit von besonderem Interesse sind.

In den meisten bekannten Mercaptokomplexen kommt die Mercaptogruppe als terminaler Ligand am Übergangsmetallatom vor. Dabei können sowohl eine als auch zwei SH-Gruppen am Metall gebunden sein.

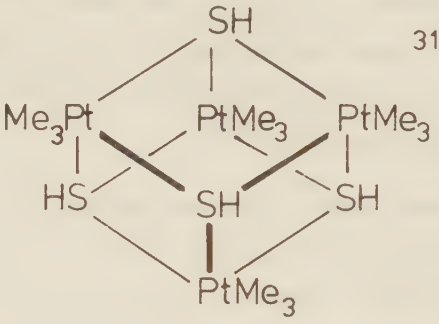


(6)

Darüber hinaus kann die Mercaptogruppe aber auch als Brückenligand vorkommen. In diesen Fällen werden über die SH-Brücke entweder zwei oder drei Metallatome miteinander verbunden.



30)



31)

(7)

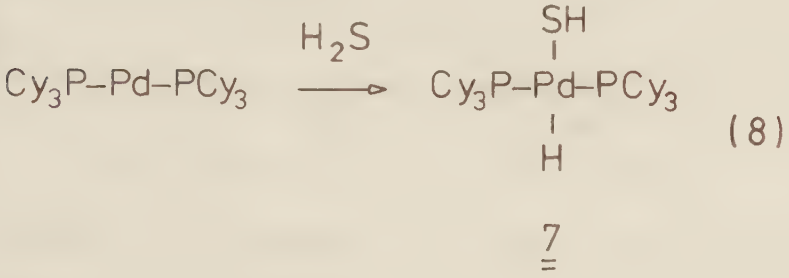
Bis auf die beiden zuletzt skizzierten Komplexe enthalten alle bekannten Mercaptoplatinverbindungen terminale Mercaptoliganden wie in (6).

Von Palladium sind bisher lediglich zwei Mercaptokomplexe charakterisiert worden[32], beide enthalten jeweils zwei terminale SH-Gruppen. Palladiumverbindungen mit nur einer terminalen oder mit einer verbrückenden Mercaptogruppe waren zu Anfang meiner Arbeit nicht bekannt.

1.2. trans-Hydridomercaptobis(tricyclohexylphosphan)palladium (7)

Eines der ersten Ziele meiner Arbeit war, einen dem Platinkomplex mit einer terminalen SH-Gruppe (6) analogen Palladiumkomplex

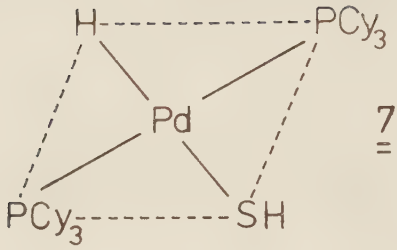
darzustellen. Als Ausgangsverbindung bot sich Bis(tricyclohexylphosphan)palladium[33] an, das als 14-Elektronen-Komplex mit H_2S im Sinne einer oxidativen Addition reagieren sollte.



(8)

In der Tat ließ sich durch Umsetzung von Bis(tricyclohexylphosphan)-palladium mit H_2S in Toluol bei 25°C die gewünschte Verbindung 7 in Form farbloser Kristalle in Ausbeuten von 76 % d.Th. darstellen.

Die charakteristischen Banden im Infrarotspektrum von 7 liegen für die Pd-H-Valenzschwingung bei 1910 cm^{-1} und für die S-H-Valenzschwingung bei 2555 cm^{-1}. Im ^{31}P-Spektrum tritt ein scharfes Signal bei δ = 44.1 ppm auf, welches zeigt, daß die Verbindung magnetisch äquivalente Phosphoratome besitzt. Zusammen mit den folgenden NMR-Daten ergeben sich für die Koordinationsgeometrie des Palladiumatoms im Komplex grundsätzlich zwei Möglichkeiten, nämlich tetraedrisch und quadratisch planar. Es ist anzunehmen, daß auch 7, wie nahezu allen untersuchten vierfach koordinierten Palladium(II)komplexen, eine quadratisch planare Geometrie zukommt.



7 (9)

δ [ppm]	J [Hz]	Signalform	Zuordnung
1,4	-	strukturlos	Cyclohexyl-
-1,69	8,5 (SH, P)	d, tr	Mercapto-
	3,0 (SH, H)		
-10,36	2,8 (H, P)	d, tr	Hydrido-

Tab. 1 80-MHz-^{1}H-NMR-Daten von 7 in C_6D_6 bei RT

Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten von 7 sind gut mit denen der beschriebenen analogen Platinverbindung[34)] vergleichbar.

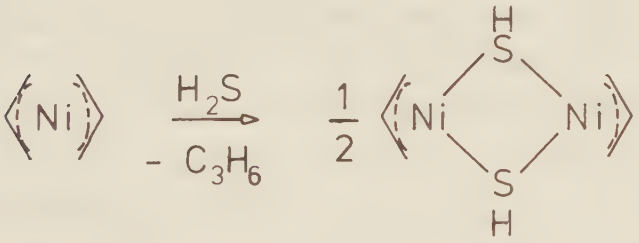
In der Literatur wurde bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, Übergangsmetallverbindungen mit terminalen, cis-ständigen SH-Gruppen als Ausgangsstoffe für die Synthese schwefelverbrückter Mehrmetallsysteme einzusetzen[29b)], die resultierenden Produkte wären jedoch lediglich Zweikernkomplexe.

Außerdem sind mit wenigen Ausnahmen[35] nur Mercaptoübergangsmetallsysteme ohne organische Liganden bekannt. Mercaptokomplexe des Palladiums oder des Platins, die als Ausgangsstoffe für die Synthese definierter η^3-Allyl-Metall-Schwefel-Cluster dienen sollten, waren jedoch nicht bekannt.

2. Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen

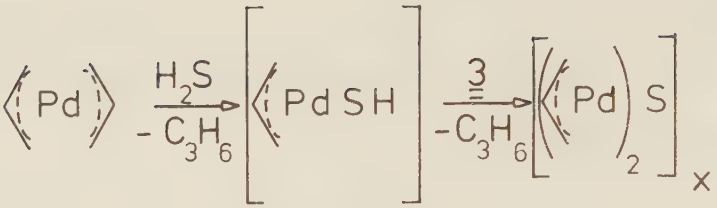
2.1. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_x$ (8) und $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_x$ (8a)

In Anlehnung an die Synthese von Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dinickel (1a)[24] (10) versuchte ich, durch Umsetzung von Bis(η^3-allyl)palladium (3)[36] mit H_2S im Molverhältnis 1 : 1 die entsprechende Palladiumverbindung darzustellen.



1 (=) 1a (==) (10)

Es war mir dabei bekannt, daß die Umsetzung von 3 mit H_2S im Molverhältnis von 2 : 1 zum Cluster $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11) führt[37], wobei eine Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindung als Zwischenprodukt vermutet wurde (11).

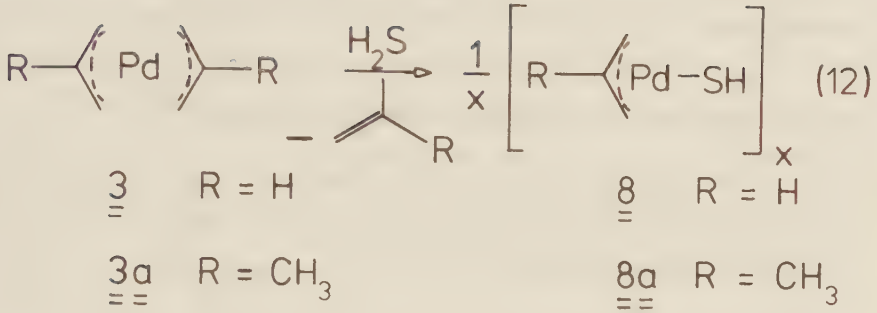


3 11 (11)

2.1.1. Darstellung

Setzt man eine Lösung von 3 in THF bei -78°C mit einer äquimolaren Menge Schwefelwasserstoff um, so ändert sich die Farbe der Lösung augenblicklich von hellgelb nach dunkelrot. Nach 24 Stunden beobachtet man die Ausfällung eines amorphen, hellroten Niederschlages. Nach einer Woche Stehenlassen bei -78°C wird der Niederschlag isoliert. Das dabei erhaltene rote Pulver 8 entspricht der Zusammensetzung C_3H_6PdS (Ausbeute 86 % d.Th.).

Auf die gleiche Art und Weise ist es möglich, eine analoge 2-Methylallylverbindung C_4H_8PdS (8a) durch Umsetzung von Bis(η^2-2-methylallyl)palladium (3a) mit der äquimolaren Menge Schwefelwasserstoff zu erhalten (Ausbeute 54 % d.Th.). Wie im folgenden gezeigt wird, handelt es sich bei 8 und 8a um Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen, deren genaue Struktur zur Zeit noch nicht bekannt ist. Die Reaktion von 3 bzw. 3a mit Schwefelwasserstoff kann wie in (12) formuliert werden.



3 R = H

3a R = CH_3

8 R = H

8a R = CH_3

2.1.2. Versuche zur spektroskopischen Charakterisierung

Da beide Verbindungen in allen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, gelang es nicht, ein ^{1}H-NMR-Spektrum von 8 oder 8a zu erhalten.

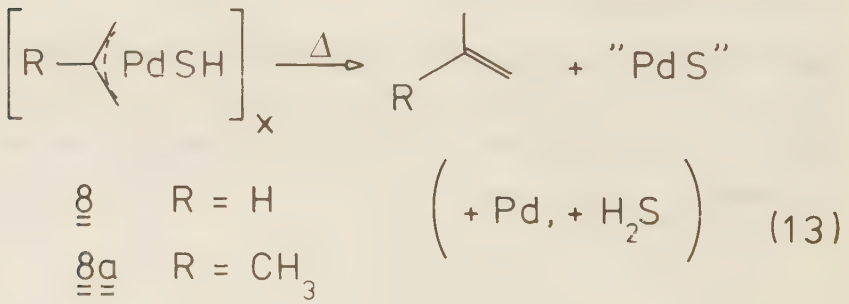
In den IR-Spektren von η^3-gebundenen Allylgruppen scheinen Absorptionsmaxima bei 1500-1550 cm^{-1} für unsubstituierte Systeme und bei 1000-1030 cm^{-1} für 2-methylsubstituierte Verbindungen charakteristisch zu sein[38]. Im Falle von 2-methylallylsubstituierten Palladiumverbindungen können weitere charakteristische Banden bei 835 cm^{-1} [39], 1350 cm^{-1} [39] und 3048 cm^{-1} [40] dem allylischen Liganden zugeordnet werden.

Diese typischen Banden konnten in den IR-Spektren von 8 und 8a beobachtet werden, während eine sichere Zuordnung der SH-Valenzschwingung nicht möglich war, was aber bei Mercapto-Palladiumsystemen nicht ungewöhnlich ist[41].

Versuche, gut aufgelöste Ramanspektren von 8 bzw. 8a zu erhalten, scheiterten.

2.1.3. Versuche zur chemischen Charakterisierung

Die Verbindungen 8 und 8a sind thermisch wenig stabil und müssen bei Temperaturen um -70°C aufbewahrt werden. Erwärmt man eine Substanzprobe ohne Lösungsmittel, so läßt sich etwa ab 0°C eine langsame Schwarzfärbung und Gasentwicklung beobachten. Als gasförmige Zersetzungsprodukte wurden Propen bzw. Isobuten nachgewiesen. Die gleichen Produkte erhält man auch bei der thermischen Zersetzung in Toluol-Suspension, weitere Zersetzungsprodukte, wie etwa Dimerisationsprodukte der Allylgruppen oder Thioether, lassen sich gaschromatographisch nicht nachweisen, allerdings ist im ^{1}H-NMR-Spektrum immer ein breites Signal um 4.5 ppm (δ) vorhanden, welches dem Schwefelwasserstoff zugeordnet werden kann. Auf die Bildung von H_2S bei der Zersetzung von 8 bzw. 8a weist auch die Tatsache hin, daß im Rückstand ein Pd:S-Verhältnis von etwa 1:0.55 gefunden wird. In den NMR-Spektren beobachtet man ebenfalls bei höheren Temperaturen Signale für Propen bzw. Isobuten, während auch hier keine Hinweise auf höhere Kohlenwasserstoffe oder Thioether erhalten wurden.



Die bei der Thermolyse von 8 bzw. 8a erhaltenen Rückstände enthalten noch Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnis 5:3 bzw. 7:4, was zeigt, daß die thermische Zersetzung nicht vollständig abläuft, sondern größenordnungsmäßig ein Viertel bis ein Drittel der ursprünglich vorhandenen Kohlenwasserstoffmenge verbleibt. Das legt die Vermutung nahe, daß im Rückstand noch Allylgruppen vorhanden sind. Leider ließ sich dies nicht durch IR-Spektren belegen, da die Proben zu undurchlässig waren.

Es wurde versucht, die Zersetzungsreaktion in Suspension quantitativ zu erfassen. Dazu wurden eingewogene Mengen von 8 und 8a in Toluol unter Zusatz von Pentan als Standard 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die entstandenen Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch untersucht. Es wurden 31 % bzw. 34 % d.Th. der nach (13) berechneten Mengen an Propen und Isobuten gefunden. Die Summe der gasförmig und im Rückstand gefundenen Kohlenwasserstoffanteile ergibt 56 % bzw. 67% der ursprünglich vorhandenen Menge.

Um das acide Wasserstoffatom in 8 und 8a qualitativ nachzuweisen, versetzte ich die Verbindungen mit Methyllithium. In beiden Fällen konnte massenspektrometrisch Methan nachgewiesen werden.

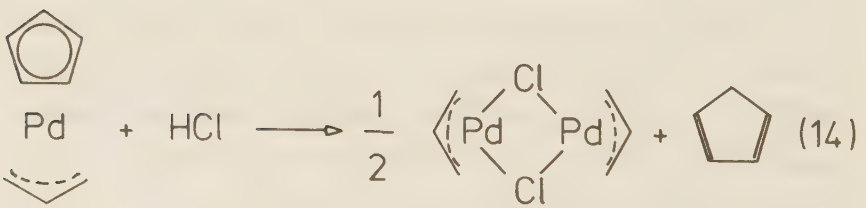
Zur weiteren chemischen Charakterisierung wurde 8a mit Triphenylphosphan, Tricyclohexylphosphan und Triisopropylphosphan im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, dabei konnten jedoch keine definierten Phosphanaddukte isoliert werden. Ebensowenig gelang es, durch Reaktion von 8 mit Bis(η^3-allyl)palladium (3) nach Gl. (11) den Cluster 11 zu erhalten.

Da es offensichtlich nicht möglich war, 8 und 8a als Ausgangsprodukte für die Synthese von Mehrkernsystemen zu verwenden, suchte ich nach anderen Möglichkeiten, definierte Mercapto(η^3-allyl)-palladiumverbindungen darzustellen.

2.2. Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dipalladium (9) und Di(μ-mercapto)-bis(η^3-2-methylallyl)dipalladium (9a)

Bei der Suche nach einer die η^3-Allylgruppe enthaltenden Palladiumverbindung, die relativ einfach zu handhaben und in hohen Ausbeuten darzustellen ist, stieß ich auf das erstmalig 1960 von Shaw[42] beschriebene (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4). Untersuchungen zeigen, daß diese Verbindung sowohl bei einem nucleophilen, als auch bei einem elektrophilen Angriff bevorzugt unter Abspaltung des Cyclopentadienylliganden reagiert[43].

So erfolgt zum Beispiel die Reaktion von 4 mit HCl nach folgender Gleichung:



(14)

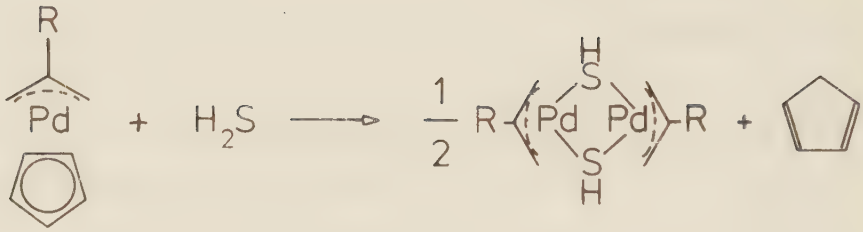
Dieser Befund legte den Versuch nahe, 4 mit H_2S umzusetzen, um eine Mercapto-verbrückte Allylpalladiumverbindung zu erhalten.

2.2.1. Darstellung

Wird zu einer klaren Lösung von 4 in Ether bei -78°C die Lösung einer äquimolaren Menge Schwefelwasserstoff in Ether zugegeben, so scheiden sich nach 24 Stunden aus der tiefroten Lösung helle Kriställchen der Zusammensetzung C_3H_6PdS (9) ab. Um Ausbeuten von 83 % d.Th. zu erreichen, muß die Reaktionsmischung allerdings 10 bis 14 Tage bei -78°C stehen. Die thermisch hochempfindliche Verbindung 9 muß bei -78°C isoliert und aufbewahrt werden. Nach spektroskopischen Untersuchungen (S. 18) handelt es sich bei 9 um eine Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindung.

Es gelingt ebenfalls, die entsprechende 2-Methylallylverbindung 9a in Ausbeuten von 76 % d.Th. darzustellen. Dazu wird in der oben angegebenen Weise (η^3-2-Methylallyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4a) mit der äquimolaren Menge an Schwefelwasserstoff umgesetzt. 9a läßt sich bei -78°C in Form brauner Kristalle isolieren.

Nach diesen Ergebnissen reagieren 4 bzw. 4a mit H_2S wie mit anderen elektrophilen Reaktionsprodukten, d.h. ebenfalls unter Cyclopentadienabspaltung (15).



4 R = H
4a R = CH_3

9 R = H
9a R = CH_3

(15)

2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

2.2.2.1. ^{1}H-NMR-Spektren

Um Strukturaussagen über 9 und 9a zu treffen, versuchte ich, von beiden Verbindungen ^{1}H-NMR-Spektren anzufertigen. Dabei zeigte es sich, daß 9a in gängigen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Bei Temperaturen oberhalb von etwa -40°C konnten im ^{1}H-NMR-Spektrum von 9a in d_8-THF Signale beobachtet werden, die sich Isobuten zuordnen lassen, welches bei der Zersetzung von 9a frei wird. Dagegen gelingt es, von 9 Lösungen in d_8-THF herzustellen, die jedoch recht verdünnt sind.

Ein 80-MHz-Spektrum von 9 in d_8-THF lieferte breite Signale, die auf η^3-Allyl-Strukturen hindeuteten; im Bereich von 0 ppm waren Signale geringer Intensität zu beobachten, die das Vorhandensein

von Mercaptoprotonen nahelegten. Da die Signaltrennung für nähere Strukturaussagen nicht ausreichend war, wurde ein 400-MHz-Spektrum von 9 angefertigt (Abb. 1).

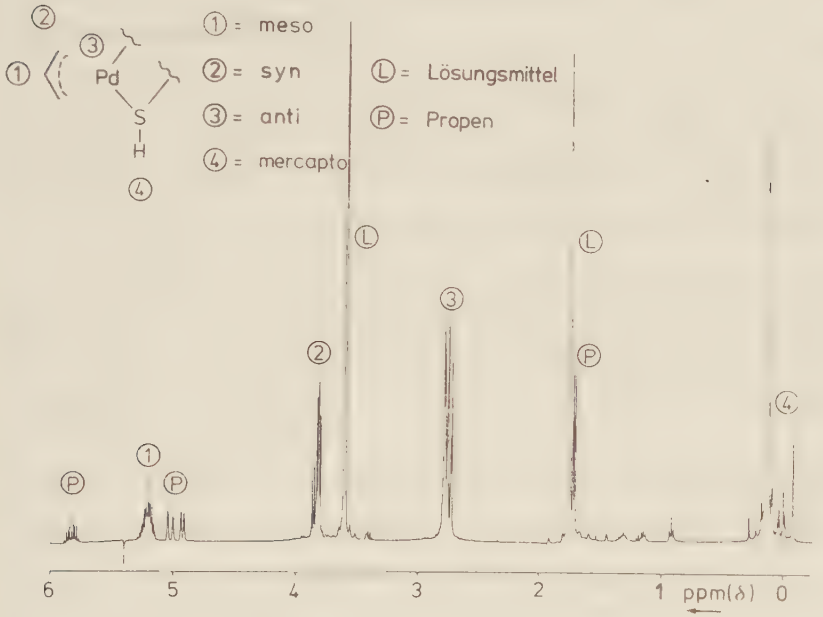


Abb. 1: 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 9 in d_8-THF bei -50°C

Man erkennt deutlich vier Signalgruppen ①, ②, ③ und ④, die meso-, syn- und anti-Protonen sowie Mercapto-Protonen zuzuordnen sind. Eine Ausdehnung des entsprechenden Spektrenausschnittes zeigte, daß die Signalgruppe ① besonders gut aufgelöst ist. Für ein meso-Proton ist durch die syn- und anti-Kopplung ein Triplett von Tripletts zu erwarten. Man findet drei solcher Signale mit den chemischen Verschiebungen für a = 5.19, b = 5.20 und c = 5.24 ppm (δ).

Die Genauigkeit der Angaben über die Signallagen im 400-MHz-Spektrum beträgt ± 0.01 ppm. Für die syn-Kopplung beträgt die Kopplungskonstante 6.9 Hz, für die anti-Kopplung 12.4 Hz. Die Intensitäten der Signale der meso-Protonen a, b und c stehen im Verhältnis 2 : 4 : 1. Auch im Bereich der Mercapto-Protonen lassen sich drei Signale unterscheiden, die eine ähnliche Intensitätsverteilung besitzen. Es ist bei 9 davon auszugehen, daß mindestens drei bezüglich ihrer Umgebung verschiedene Allylgruppen vorhanden sein müssen. Es gelingt jedoch nicht, den meso-Protonen jeweils einen eindeutigen Satz von syn- und anti-Protonen zuzuordnen. Zwar lassen sich jeweils mindestens 6 Dubletts in den fraglichen Bereichen erkennen, deren Intensitätsverteilung untereinander und bezüglich der meso-Protonen allerdings nicht eindeutig interpretierbar ist. Außerdem ändert sich die Aufspaltung der syn-Protonen als Funktion der Temperatur, so daß zwischen Signalverlagerungen und etwaigen Austauschphänomenen nicht unterschieden werden kann. Wegen der Unterbestimmtheit des vorliegenden Systems lassen sich also über Art und Zahl der möglichen Stereoisomeren von 9 aus den NMR-Daten allein keine Aussagen treffen, wie das für die entsprechende Nickelverbindung möglich war[24].

Obwohl der endgültige Beweis noch fehlt, ist es meiner Ansicht nach trotzdem auch für 9 sehr wahrscheinlich, daß das Molekül als Dimer vorliegt. Zum einen steht das eben diskutierte NMR-Spektrum nicht im Widerspruch zu einer solchen Struktur und zum anderen ist von einer Reihe von η^3-Allyl-Palladium-X-Systemen deren dimerer Aufbau bekannt[44]. Ein solcher konnte für das Di(μ-methylmercapto)-bis(η^3-allyl)palladium[45] durch eine Röntgenstrukturanalyse

nachgewiesen werden, und auch die dimere Struktur des analogen Nickelkomplexes[24] (1a) scheint mir für die Verbindung 9 einen dimeren Aufbau nahezulegen.

2.2.2.2. Infrarot-Spektren

Da sowohl 9 als auch 9a temperaturempfindlich sind, wurden die IR-Spektren von KBr-Preßlingen bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Für beide Verbindungen ließen sich schwache Absorptionsbanden bei 2500 cm^{-1} den SH-Valenzschwingungen zuordnen. Bei 9 war eine ebenfalls schwache Bande bei 1500 cm^{-1} vorhanden, die typisch für die Allylgruppe ist, während im Spektrum von 9a mehrere charakteristische Banden bei 3040, 1015 und 830 cm^{-1} der Methallylgruppe zugeordnet werden konnten.

Im übrigen sind die Infrarot-Spektren der Verbindungen 9 und 9a sehr stark denen von 8 und 8a (S. 13) ähnlich. Das unterstützt die Annahme, daß es sich auch bei 8 bzw. 8a um Mercapto(η^3-allyl)-palladiumverbindungen, jedoch unterschiedlichen Assoziationsgrades und/oder Molekülaufbaus, handelt.

Da die charakteristischen Absorptionen der Mercapto- sowie der Allylgruppen im Raman-Spektrum wesentlich intensiver zu erwarten waren, wurden von 9 und 9a auch Raman-Spektren angefertigt.

2.2.2.3. Raman-Spektren

Sowohl 9 als auch 9a lieferten bei -78°C bzw. 50°C gut aufgelöste Raman-Spektren (Abb. 2).

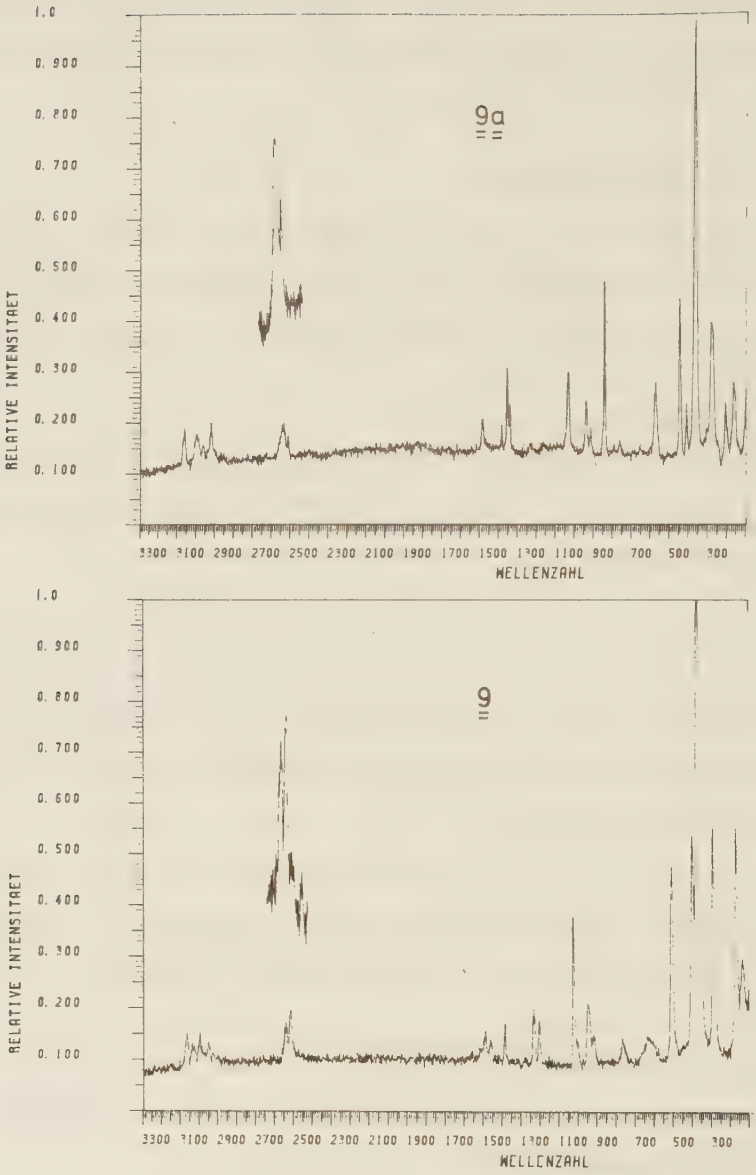


Abb. 2: Raman-Spektren von 9 und 9a

Beim Vergleich der Spektren fällt sofort deren große Ähnlichkeit auf. Die Lage der Linien, welche auf Schwingungen von Molekülteilen beruhen, an welchen keine Schwefelatome beteiligt sind, lassen sich sehr gut mit den entsprechenden Absorptionen von Di(μ-chloro)-bis(η^3-allyl)dipalladium und der analogen 2-Methylallylverbindung vergleichen[39]. Am auffälligsten ist bei 9a vielleicht das zusätzliche Auftreten einer CH-Schwingung bei etwa 2910 cm^{-1} und einer C-CH_3-Schwingung bei etwa 840 cm^{-1}. In beiden Spektren kann man auch sehr gut das Auftreten der S-H-Valenzschwingung bei etwa 2500 cm^{-1} beobachten, wobei in diesem Bereich jeweils mindestens zwei Linien zu finden sind; dies kann darauf beruhen, daß in den Verbindungen 9 bzw. 9a jeweils verschiedene Arten von Mercaptogruppen vorliegen, was auch durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie nahegelegt wurde.

2.2.3. Chemische Charakterisierung

Wie bereits erwähnt, sind beide Verbindungen thermisch nur sehr wenig stabil. Während man im ^{1}H-NMR-Spektrum von 9 schon bei etwa -55°C eine langsame Zersetzung beobachten kann, ist 9a etwas weniger empfindlich.

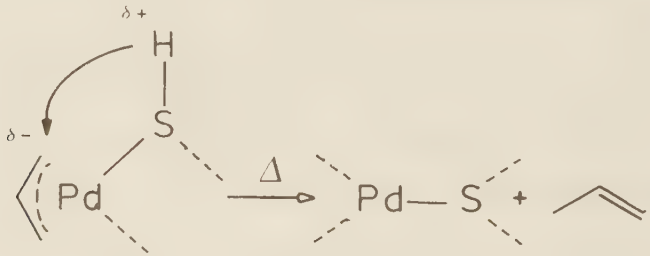
Führt man eine Thermolyse in Suspension durch, wie in 2.1.3. beschrieben, so findet man 41 % der Theorie an Propen und 59 % der Theorie an Isobuten. Auch hier läßt sich gaschromatographisch zeigen, daß keine höheren Kohlenwasserstoffe oder Thioether entstehen.

Darin scheint ein charakteristischer Unterschied zur entsprechenden Allylnickelverbindung[24] 1a zu bestehen, bei der auch solche Zersetzungsprodukte auftraten. Ein weiterer Unterschied besteht

darin, daß der Thermolyserückstand der Palladiumverbindungen immer Kohlenwasserstoffanteile enthält, die der Zusammensetzung nach aus Allyl- bzw. Methallylgruppen bestehen, während im Falle des Nickels die Rückstände der entsprechenden Verbindungen lediglich Schwefel und Nickel enthielten.

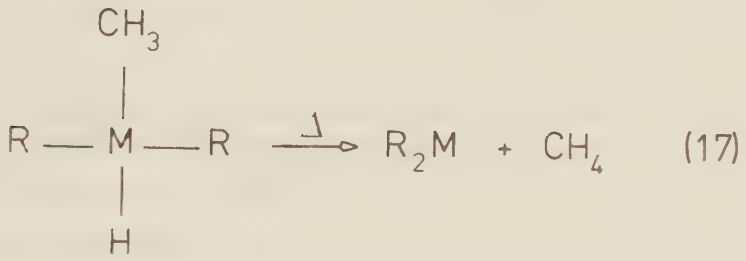
Erwärmt man eine Probe von 9 in fester Form auf Raumtemperatur, so lassen sich 65 % der Theorie an Propen nachweisen, beim weiteren Erwärmen auf etwa 150°C erhält man weitere 11 % Propen d.Th..

Die Beobachtung der Alkenabspaltung bei der Zersetzung von Allylmercaptopalladiumverbindungen in fester Form schließt eine Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen aus. Sie läßt sich durch einen elektrophilen Angriff des aciden Mercapto-Protons auf ein terminales Kohlenstoffatom der Allylgruppe erklären[24], welcher inter- oder intramolekular (16) erfolgen kann.



(16)

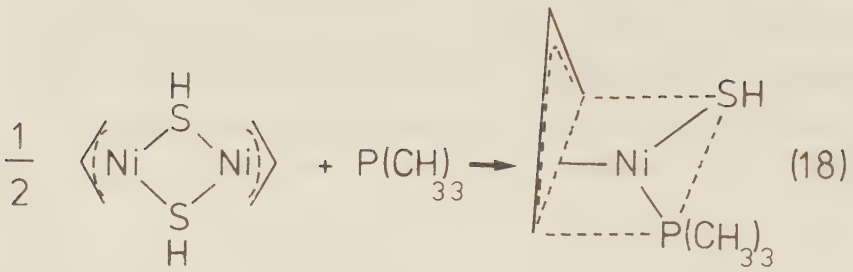
Eine ähnliche Abspaltung von Propen aus einem Allylhydridoplatinsystem bei dessen Zersetzung in fester Form wurde kürzlich beschrieben[46]. Für Alkylhydridosysteme von Übergangsmetallverbindungen existieren kinetische Untersuchungen über die reduktive Eliminierung von Alkanen. Dabei konnten Beispiele sowohl für einen



$$R-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{M}}}}-R \xrightarrow{\Delta} R_2M + CH_4 \qquad (17)$$

intramolekularen[47] als auch einen intermolekularen[48] Verlauf gezeigt werden. Bei den vorliegenden Systemen wurde die Abspaltung von Propen bzw. Isobuten noch nicht kinetisch untersucht, so daß keine Aussage über die Molekularität dieser Reaktion gemacht werden kann.

Bei der zu 9 analogen Nickelverbindung war es gelungen, durch Umsetzen der dimeren Mercaptoverbindung mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylphosphan ein monomeres Addukt zu isolieren, dessen Aufbau NMR-spektroskopisch ermittelt werden konnte[49].



(18)

Ich versuchte, eine analoge Palladiumverbindung zu erhalten, indem ich 9 bzw. 9a bei verschiedenen Temperaturen mit Trimethyl-, Triphenyl- und Tricyclohexylphosphan umsetzte. Es gelang jedoch in keinem der Versuche, ein definiertes Phosphanaddukt zu isolieren. Weitere Reaktionen von 9 und 9a werden auf S. 33 bzw. auf den Seiten 40 bis 50 behandelt.

3. Thio(η^3-allyl)palladiumverbindungen

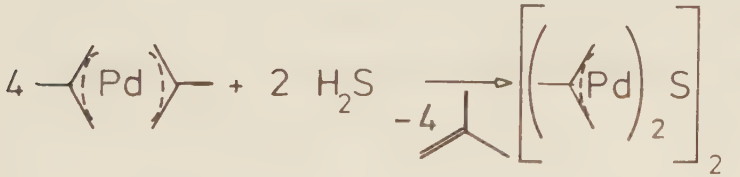
3.1. Monometallsysteme

Der bereits auf S. 11 erwähnte, aus Bis(η^3-allyl)palladium (3) und H_2S dargestellte Palladiumkomplex $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11) ist vermutlich der erste Palladiumcluster, der neben Palladium lediglich Schwefel und η^3-Allylgruppen als Liganden enthält[37]. Aufgrund der geringen Löslichkeit gelang es jedoch nicht, Kernresonanzspektren von dieser Verbindung aufzunehmen oder Kristalle zu gewinnen, um Informationen über ihren Aufbau zu erhalten. Es war deshalb meine Absicht, eine dem genannten Palladiumkomplex analoge Verbindung mit methylsubstitutierten η^3-Allylgruppen zu synthetisieren, um dadurch möglicherweise einen besser löslichen Komplex zu erhalten.

3.1.1. Darstellung von $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)

Setzt man einer Lösung von Bis(η^3-2-methylallyl)palladium (3a) in THF bei -78°C eine Lösung der halben molaren Menge an H_2S zu, so ändert sich die Farbe der Lösung sofort nach Tiefviolett. Bringt man das Reaktionsgemisch nach einem Tag bei -78°C auf -15°C, so kommt es bei dieser Temperatur in den nächsten Tagen zum langsamen Abscheiden eines violetten Feststoffes. Um das Produkt zu isolieren, kann man entweder die Fällung durch Zugabe von Pentan vervollständigen oder das Lösungsmittel abdampfen und schließlich im HV die noch vorhandenen Ausgangsstoffe entfernen. Als Lösungsmittel für die Reaktion wurden neben THF auch Ether oder Toluol verwendet.

Das dabei erhaltene, in Toluol gut lösliche violette Pulver 10 zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{14}Pd_2S$; die Verbindung zersetzt sich während mehrerer Tage bei Raumtemperatur nur sehr langsam (s. S. 30). Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol und spektroskopische Untersuchungen (S. 28) legten einen Aufbau der Verbindung aus zwei $(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S$-Einheiten nahe (19).



(19)

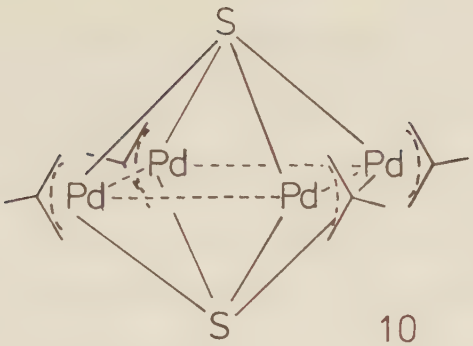
3a

10

3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Im Infrarotspektrum von $\underline{\underline{10}}$ sind wiederum die für einen η^3-2-Methylallylliganden typischen Absorptionsmaxima (s. S. 13) vorhanden. Da mit $\underline{\underline{10}}$ erstmals ein löslicher Komplex, der neben Palladium nur Schwefel und Allylliganden enthält, vorliegt, erhoffte ich mir durch die Kernresonanzspektroskopie weitere Informationen über Art und Zahl der vorhandenen 2-Methylallylgruppen. Im 80-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von $\underline{\underline{9}}$ bei Raumtemperatur in d_6-Benzol erscheinen drei Signale im Verhältnis 2 : 2 : 3. Die Werte der chemischen Verschiebung (in δ) liegen für die syn-Protonen bei 3.66, für die anti-Protonen bei 2.90 und für die Protonen der Methylgruppe bei 1.71 ppm. Die Signale sind jedoch breit, was darauf hindeutet, daß in der Verbindung mehrere, einander sehr ähnliche 2-Methylallylgruppen vorhanden sind.

Das ließe sich mit einem in (20) angedeuteten Aufbau von $\underline{\underline{10}}$ in Einklang bringen. Nimmt man eine von Palladium bevorzugte quadratisch planare Umgebung der Metallatome an, so können die C-CH_3-Bindungen der Methallylgruppen entweder in der Ebene der Palladiumatome oder parallel zu den jeweiligen Pd-S-Bindungen liegen. Somit ergeben sich für jede Methallylgruppe verschiedene Möglichkeiten der Orientierung, so daß für $\underline{\underline{10}}$ mehrere Stereoisomere denkbar sind.



(20)

10

Bisher ist lediglich eine Clusterverbindung bekannt, bei der ein planarer Palladium-Vierring vorliegt[50].

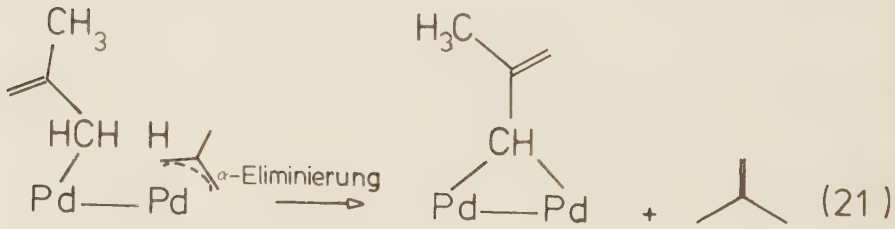
Auch die Fähigkeit des Schwefelatoms, als Vierelektronendonor an vier Metallatome in planarer Anordnung koordiniert zu sein, ist durch Röntgenstrukturanalysen belegt[51]. Kürzlich wurde ein Metallclustersystem beschrieben, in dem Schwefelatome sowohl als (μ^4-S)-Liganden als auch als (μ^5-S)-Liganden auftreten[52].

Ob 10 in der in (20) angedeuteten Weise aufgebaut ist, sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Trotz intensiver Bemühungen gelang es jedoch nicht, geeignete Einkristalle zu erhalten. Zwar schieden sich durch Abkühlen einer gesättigten Pentan/Toluol-Lösung von 10 Festkörper ab, die Kristallform besaßen, jedoch im Röntgenstrahl keine bevorzugten Streuungsrichtungen zeigten, was charakteristisch für einen amorphen Aufbau ist.

3.1.3. Chemische Charakterisierung

Um die thermische Stabilität von 10 zu untersuchen, wurde eine Probe der Verbindung in fester Form bei Raumtemperatur in Verbindung mit einer Gasbürette belassen. Während mehrerer Tage war eine sehr langsame Gasentwicklung zu beobachten. Eine Gasanalyse zeigte, daß in 20 Tagen 8.6 % der in 10 vorhandenen Methylallylgruppen in Form von Isobuten freiwerden. Andere gasförmige Produkte wie Isobutan oder 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) waren nicht nachzuweisen.

Die Bildung von Isobuten bei der thermischen Zersetzung von 10 in Abwesenheit von Lösungsmitteln ist möglicherweise durch eine α-Eliminierung unter Bildung eines (verbrückten?) Carben-Komplexes zu erklären (21).



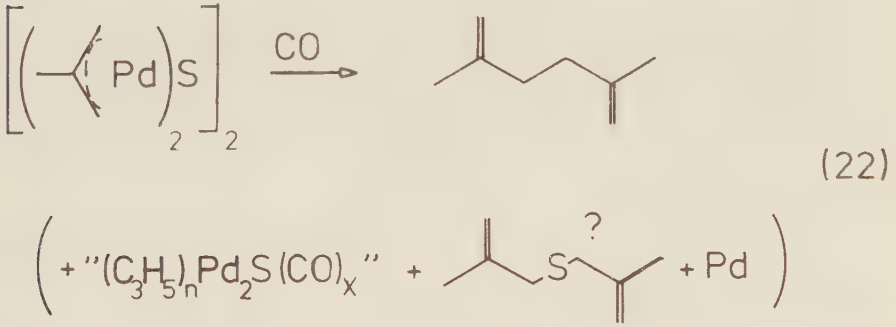
(21)

Um dies zu prüfen, sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig.

Durch Umsetzung mit verschiedenen Phosphanen versuchte ich, kristalline Derivate von 10 darzustellen. Lediglich bei der Umsetzung mit Triphenylphosphan bei -30°C konnte ich eine definierte Verbindung

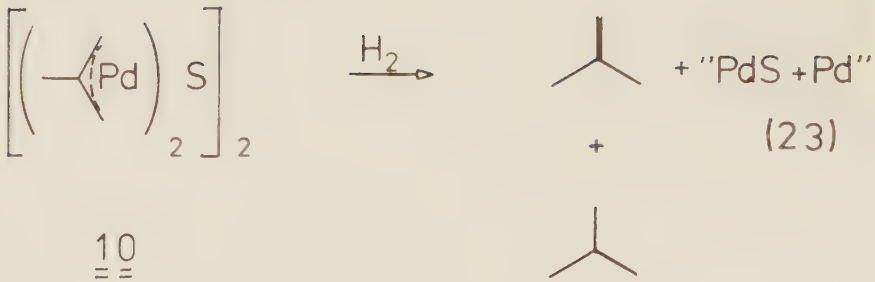
isolieren, die jedoch aufgrund der Elementaranalyse und spektroskopischer Untersuchungen als Tris(triphenylphosphan)palladium identifiziert wurde.

Mit Kohlenmonoxid (25°C, 1 bar) in Toluol reagiert 9 unter Aufnahme von ca. 0.6 mol CO/g-Atom Palladium. Dabei kann kein Isobuten nachgewiesen werden, sondern 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) und geringe Mengen einer schwefelhaltigen Verbindung, vermutlich Dimethallylsulfid. Der Rückstand enthält Palladium, Schwefel und Kohlenstoff im Molverhältnis von 1 : 0.47 : 2.44 und zeigt Absorptionsbanden im Bereich von 1600 bis 1750 cm^{-1} (CO?).



(22)

Unter Wasserstoffatmosphäre in Toluol bei 25°C und Normaldruck zersetzt sich 10 unter teilweiser Abspaltung der Methallylgruppen in Form von Isobuten und Isobutan (insgesamt 8.4 % d.Th.). Höhere Kohlenwasserstoffe oder Thioether lassen sich dabei nicht nachweisen. Vermutlich wird zunächst wie bei der Thermolyse (S. 30) Isobuten abgespalten und von den Zersetzungsprodukten der Palladiumverbindung anschließend hydriert.



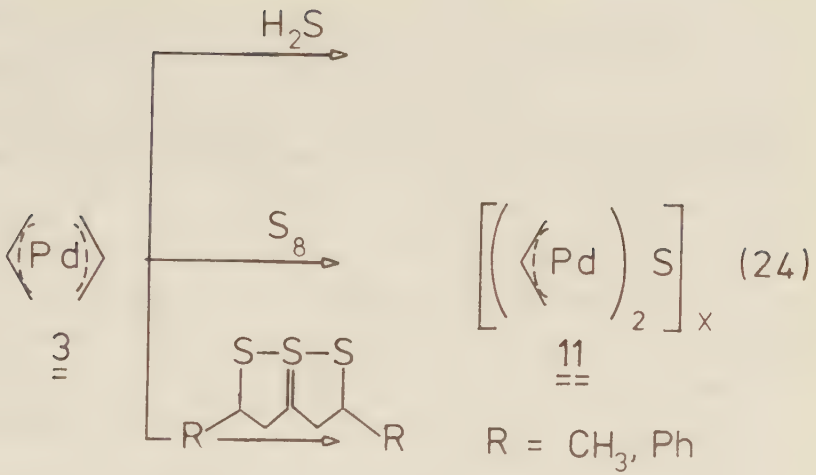
(23)

10

Schließlich wurde noch die Reaktivität von 10 gegenüber einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen untersucht. Dazu wurde 10 in toluolischer Lösung mit Ethylen, Hexen-(1) und Hexin-(3) bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei die jeweiligen Kohlenwasserstoffe unverändert zurückgewonnen wurden. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurden einige Versuche mit 10 als Hydrierkatalysator durchgeführt (s. S. 59 bis S. 68).

3.1.4. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)

Die auf S. 11 erwähnte Palladiumverbindung 11 läßt sich in guten Ausbeuten aus 3 durch Umsetzen mit H_2S erhalten[37]. Die Bildung von 11 scheint recht begünstigt zu sein, denn man kann außer Schwefelwasserstoff weitere schwefelhaltige Verbindungen mit Bis-(η^3-allyl)palladium (3) umsetzen und erhält jeweils das gleiche Produkt (s. (24)). So sind verschieden substituierte 1,6,6a-Trithiapentalene als Schwefelquelle verwendet worden[37], und ich konnte 11 mit 38 % Ausbeute auch durch Umsetzen einer Toluollösung von S_8-Schwefel mit 3 erhalten.

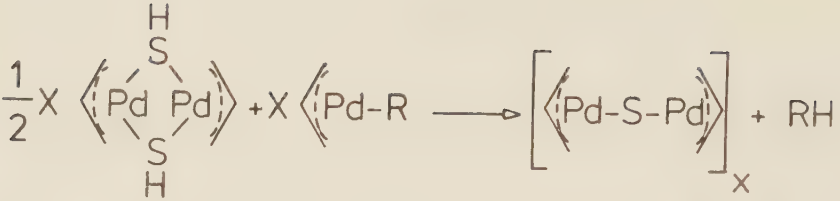


Es blieb noch zu untersuchen, ob sich die Verbindung 11 in einer definierten Reaktion aus Di(μ-mercapto)bis-(η^3-allyl)palladium (9) und (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4) oder Bis(η^3-allyl)-palladium (3) gemäß (25) darstellen läßt.

3.1.4.1. Darstellung von 11 aus 9 und 4 bzw. 3

Gibt man zu einer Lösung von 9 in THF bei -78°C eine THF-Lösung von (η^3-allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4) im Molverhältnis 1 : 2 und erwärmt anschließend das Reaktionsgemisch langsam auf -25°C, so fällt aus der Lösung ein braunvioletter Niederschlag aus, der bei diesen Temperaturen isoliert und getrocknet wird.

Die Elementaranalyse sowie das IR-Spektrum zeigen, daß es sich bei diesem Produkt und der Verbindung 11, die man durch Umsetzen von 3 mit H_2S erhält (24), offensichtlich um identische Verbindungen handelt. Auch in der Katalyse (S. 68) liefert die auf beiden Wegen dargestellte Verbindung 11 identische Produkte.

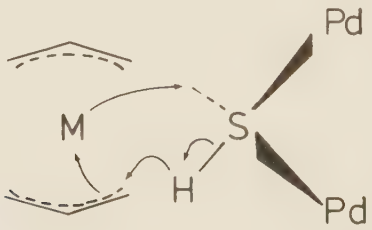


9 4 R = 11 (25)

3 R =

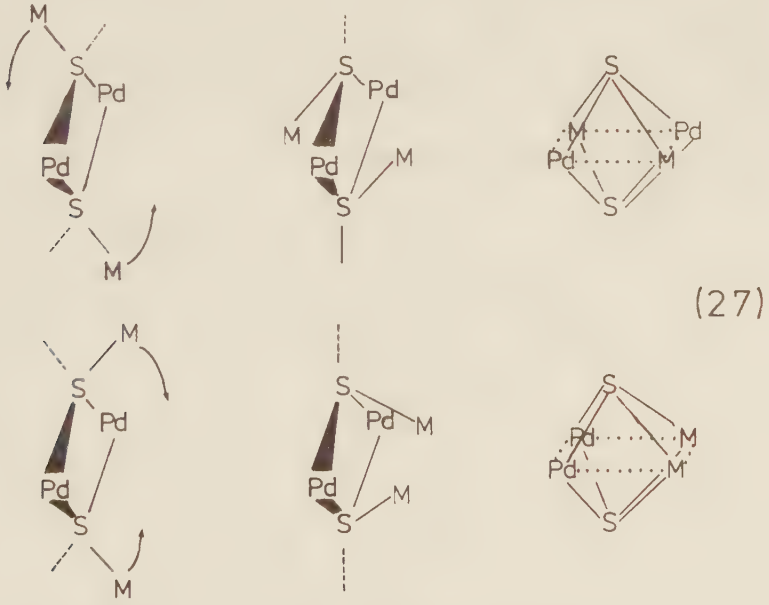
Es gelingt auch unter analogen Versuchsbedingungen, 9 mit 3 reagieren zu lassen. Die Ausbeute an 11 nach (25) beträgt 48 % (für 4) und 51 % (für 3).

Das acide Proton in 9 ist also in der Lage, durch einen elektrophilen Angriff den Cyclopentadienyl- bzw. Allylliganden in 4 bzw. 3 vom Palladium abzuspalten, wobei neue Metall-Schwefel-Bindungen geknüpft werden.



(26)

Ausgehend von der dimeren Mercaptoverbindung 9 sollten demzufolge durch Substitution beider SH-Protonen durch Metalle M Verbindungen entstehen, welche zwei Schwefelatome und vier Metallatome, im vorliegenden Falle sämtlich Palladium, enthalten. Auch für die Verbindung 11 läßt sich ein quadratisch bipyramidaler Aufbau diskutieren (27). Diese Geometrie könnte unabhängig davon entstehen, ob sich nach der Substitution der Mercapto-Wasserstoffatome die zusätzlichen Metallatome auf der gleichen oder auf entgegengesetzten Seiten des hier der Anschaulichkeit wegen planar dargestellten Pd-S-Vierrings befinden.



(27)

Man kann jedoch davon ausgehen, daß der Pd-S-Vierring in 9 nicht planar vorliegt, sondern längs der S-S-Verbindungslinie abgeknickt ist[45], was die in (27) skizzierten Möglichkeiten der Bildung von 11 jedoch nicht ändert.

3.1.4.2. Reaktion von 11 mit Triphenylphosphan

Einen gewissen Anhaltspunkt dafür, daß 11 möglicherweise wie auf S. 35 diskutiert und in (20) angedeutet aufgebaut ist, liefert dessen Reaktion mit Triphenylphosphan und die Aufklärung der Struktur des dabei anfallenden Komplexes 12 mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse. Es wurde einer Suspension von 11 in THF Triphenylphosphan im Verhältnis Pd : PPh_3 = 1 : 1 zugesetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur belassen. Nach einigen Tagen hatten sich an der Wandung des Gefäßes wenige gelbe Kristalle von 12 abgeschieden. Eine Röntgenstrukturanalyse (s. S. 96) ergab die in Abb. 3 dargestellte Molekülstruktur von 12. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die nicht an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome der Phenylringe weggelassen.

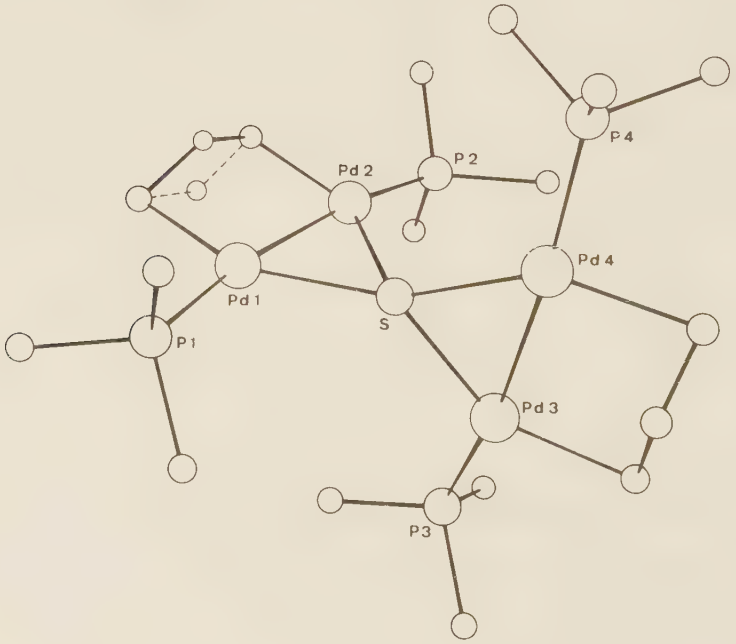


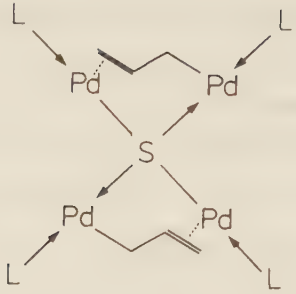
Abb. 3: Zentraler Teil der Molekülstruktur von 12

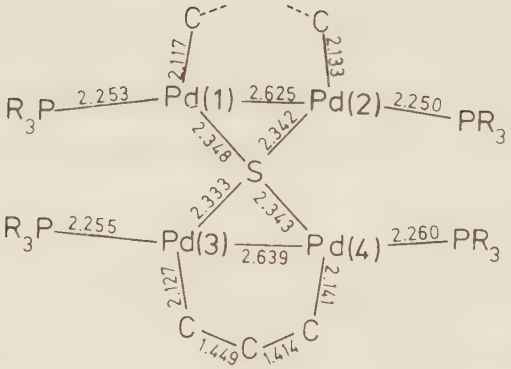
Man erkennt, daß eine der Allylgruppen im Kristall fehlgeordnet ist. Dabei sind die alternativen Positionen der meso-Kohlenstoffatome mit gleicher Häufigkeit (50 %) besetzt. Dieser Befund läßt eine detaillierte Diskussion der Bindungsverhältnisse dieser Allylgruppe als wenig sinnvoll erscheinen. Die übrige Molekülgeometrie läßt sich jedoch zu Vergleichen mit den Strukturen bekannter Komplexe heranziehen.

Bisher sind Röntgenstrukturanalysen von fünf Palladium-Zweikern-Verbindungen beschrieben, in denen die untereinander gebundenen Palladiumatome zusätzlich durch μ^2-Allylgruppen verbrückt sind und je einen Phosphanliganden tragen[53]. Außerdem liegt in diesen Verbindungen eine weitere Brücke zwischen den Metallatomen vor, die bei 12 durch ein Schwefelatom gebildet wird, das zwei solcher Palladium-Zweikern-Einheiten zu einem Palladium-Vierkernkomplex verbindet.

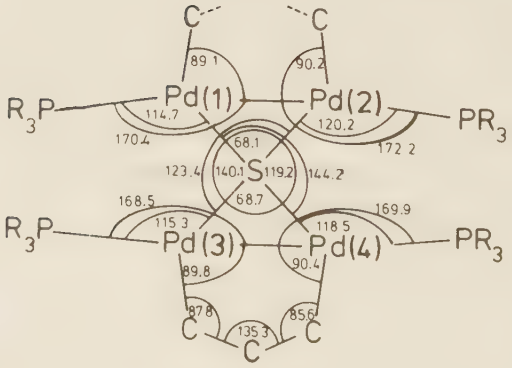
Das Schwefelatom wird von den Metallatomen in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben; dabei beträgt der Winkel zwischen den durch die Atome Pd(1), Pd(2) und S(1) einerseits und Pd(3), Pd(4) und S(1) andererseits definierten Ebenen 85.3°.

Die beobachteten Palladium-Schwefel-Abstände liegen zwischen 2.333 und 2.348 Å. Die Koordinationsgeometrie der Palladiumatome ist quadratisch-planar, dabei liegen die Abweichungen des Palladiumatoms und seiner vier gebundenen Nachbaratome von der gemeinsamen Ebene jeweils unter 0.1 Å.


L
L
Pd
Pd
S
Pd
Pd
L
L


C
C
2.117
2.133
R3P
2.253
Pd(1)
2.625
Pd(2)
2.250
PR3
2.348
2.342
S
2.333
2.343
R3P
2.255
Pd(3)
2.639
Pd(4)
2.260
PR3
2.127
2.141
C
1.449
C
1.414
C

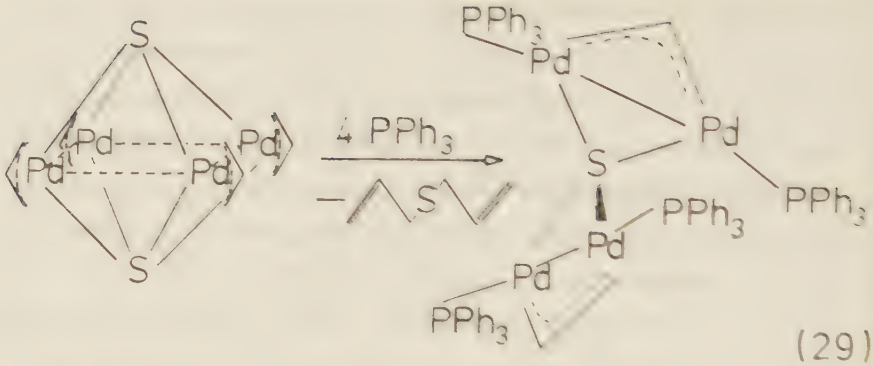
(28)


C
C
89.1
90.2
R3P
Pd(1)
Pd(2)
PR3
114.7
120.2
170.4
172.2
68.1
123.4
140.1
S
119.2
144.2
68.7
168.5
169.9
115.3
118.5
R3P
Pd(3)
Pd(4)
PR3
89.8
90.4
87.8
85.6
C
135.3
C
C

Die in 12 vorliegenden bindenden Pd-Pd-Abstände lassen sich gut mit denen in den oben genannten Komplexen vorliegenden vergleichen. Mit 2.652 Å und 2.639 Å liegen sie im Bereich der bisher beobachteten Werte, auch das Vorliegen einer für fast alle oben beschriebenen Verbindungen nahezu linearen P-Pd-Pd-P-Teilstruktur [54] konnte für 12 bestätigt werden. Die entsprechenden Bindungswinkel betragen an Pd(1) 170.4°, an Pd(2) 172.2°, an Pd(3) 168.5° und an Pd(4) 169.9°. Die Phosphoratome sind zur Seite des Schwefels hin leicht abgewinkelt. Die Torsionswinkel P(1)Pd(1)Pd(2)P(2) und P(3)Pd(3)Pd(4)P(4) betragen 74° bzw. -14°.

Bei 12 handelt es sich um einen 16-Elektronen-Komplex, dessen Elektronenverteilung formal wie in (28) dargestellt werden kann. Die beobachteten Unterschiede in den Pd-C-Bindungslängen und den C-C-Bindungslängen innerhalb der Allylgruppen sind möglicherweise durch eine solche teilweise Lokalisierung der Elektronen in den Allylgruppen zu erklären. In (28) sind außerdem die wichtigsten Bindungslängen und -winkel angegeben.

Es sind bereits zwei Röntgenstrukturanalysen von ähnlichen Verbindungen bekannt, in denen ein Schwefelatom wie in 12 als Sechselektronen-Donor σ-Bindungen zu vier Metallatomen ausbildet und so ein komplexeres Molekül aus zwei gleichen Untereinheiten aufbaut [55]. Möglicherweise ist in dem Komplex 12 ein Rest der Struktur von 11 - die Bindungsbeziehung von 4 Pd-Atomen zu einem S-Atom - erhalten geblieben, denn formal entsteht 12 aus 11 durch Anlagerung von vier Molekülen Triphenylphosphin, Umlagerung von zwei η^3-Allylgruppen in μ^2-Allylgruppen und Eliminierung von Diallylsulfid (29).



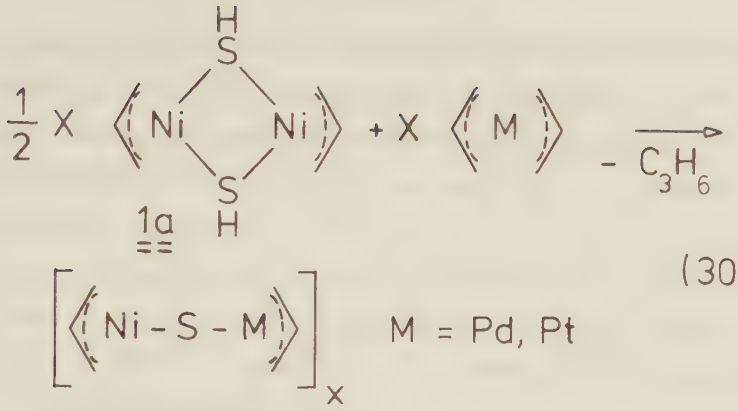
(29)

11 12

Trotz dieser Hinweise steht letztlich zur Absicherung der Molekülgeometrie noch eine Röntgenstrukturanalyse von 10 oder 11 aus. Bisher war diese nicht durchführbar, da - wie erwähnt - von beiden Verbindungen keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

3.2. Mehrmetallsysteme

Ausgehend von 9 sollten nicht nur Systeme, welche lediglich Palladium als Metall enthalten, zugänglich sein. Denn wenn man in (29) statt Bis(η^3-allyl)palladium (2) die entsprechende Nickel- 1 bzw. Platinverbindung 3 einsetzt, sind gemischte Metall-Schwefelclustersysteme zu erwarten. Außer der Tatsache, daß mit Palladiumverbindungen diese Reaktion tatsächlich erfolgt (29), weisen entsprechende Reaktionen der Mercapto-Nickelverbindung[24] 14) auf die Möglichkeit eines solchen Reaktionsverlaufes hin (30).



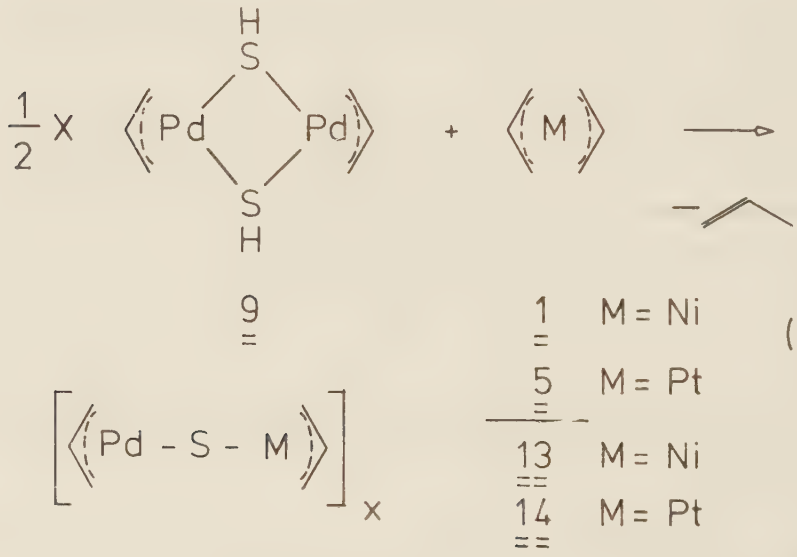
1a

3.2.1. Gemischte η^3-Allylpalladiumnickel- bzw. -palladiumplatin-Schwefelkomplexe 13 bzw. 14

Gibt man bei -78°C zu einer klaren THF-Lösung von 9 eine THF-Lösung von 1, so daß das Pd:Ni-Verhältnis 1:1 beträgt, so färbt sich die Reaktionslösung langsam braunrot. Wird der Ansatz auf -30°C erwärmt und zwei Tage bei dieser Temperatur belassen, so scheidet sich aus der Lösung ein dunkelvioletter mikrokristalliner Niederschlag ab, der bei -30°C isoliert werden kann. Die Zusammensetzung des Produktes 13 entspricht der Summenformel $C_6H_{10}PdNiS$ (Ausbeute 37 % d.Th.).

Die analog durchgeführte Reaktion von 9 mit 5 verläuft offensichtlich langsamer, denn bei -78°C ist keine Farbänderung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Erst bei -30°C tritt eine sehr langsame Dunkelfärbung auf. Während 14-tägigen Stehens bei -30°C scheidet sich aus der Reaktionslösung ein braunvioletter amorpher Niederschlag der Zusammensetzung $C_6H_{10}PdPtS$ (14) ab (Ausbeute 41 % d.Th.), d.h. es gelingt ausgehend von 9 auch, gemischte Palladium-Metall-Schwefelkomplexe zu erhalten.

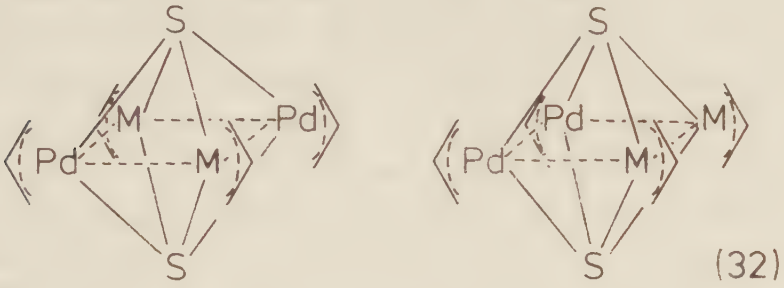
Die Charakterisierung dieser Mehrmetallsysteme bereitet Schwierigkeiten, denn es stellt sich heraus, daß beide Verbindungen in herkömmlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Immerhin deuten die IR-Spektren, die wiederum die für einen η^3-Allylliganden charakteristischen Banden zeigen (vgl. S. 13), darauf hin, daß 13 und 14 lediglich η^3-Allylgruppen als organische Liganden enthalten. Offenbar verläuft die Reaktion von 9 mit 1 bzw. 5 nach (31). Außerdem weist die Verbindung 13 ein mit der von Göttsch[24] aus 1a und 3 dargestellten Verbindung identisches IR-Spektrum auf.



(31)

Die chemische Charakterisierung von 13 und 14 durch Isolierung definierter, möglicherweise kristalliner Phosphanaddukte ist bisher nicht gelungen, obwohl Informationen zur Struktur des Metallgerüstes sehr interessant wären, insbesondere hinsichtlich des in (32) angedeuteten Isomericproblems.

Wenn man nämlich für die Bildungsreaktion der gemischten Palladium-Metallcluster den in (27) skizzierten Verlauf annimmt, erhält man quadratisch bipyramidal aufgebaute Systeme, die in zwei isomeren Formen auftreten können.



(32)

Sowohl 13 als auch 14 zeigen jedoch als Hydrierkatalysatoren interessante Eigenschaften, in denen sie sich deutlich voneinander unterscheiden (s. S. 73 und S. 74).

Nachdem gezeigt wurde, daß gemischte Übergangsmetallsysteme durch Umsetzen von 9 mit übergangsmetallorganischen Verbindungen zugänglich waren, war es von Interesse zu erfahren, wie 9 bzw. 9a mit Hauptgruppenmetallverbindungen reagieren. Für diese Umsetzungen verwendete ich Lithiumalkylverbindungen.

Göttsch hatte zeigen können, daß durch Umsetzen der Mercaptonickelverbindung (1a) mit Butyllithium interessante anionische Dreikernclusterverbindungen entstanden, deren Grundgerüst aus einer trigonalen Bipyramide (33) aufgebaut ist, was durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden konnte[24].

(33)

3.2.2. Reaktion von 9 und 9a mit Butyllithium zu den anionischen η^3-Allylpalladium-Schwefelclustern 15 und 15a

Tropft man zu einer festen Probe von 9 bei -78°C eine Lösung von Butyllithium in Ether, so färbt sich die Probe an der Zutropfstelle sofort rot, und es entwickeln sich die Gase n-Butan und Propen. Offenbar reagiert 9 mit Butyllithium bereits bei -78°C unter Spaltung der Lithium-Kohlenstoffbindung bzw. Palladium-Allyl-Bindungen.

Tropft man zu stark verdünnten THF-Lösungen von 9 bei -30°C eine Butyllithiumlösung im Molverhältnis von etwa 1:2 zu, so ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches langsam nach Tiefrot. Engt man die Lösung ein, so scheiden sich nach einiger Zeit bei -20°C feine hellgelbe Nädelchen von 15 ab; dampft man die Lösung zur Trockne ein, so erhält man ein rotbraunes, amorphes Pulver, aus dem durch erneuten Zusatz von THF die Kriställchen zurückgewonnen werden können.

Arbeitet man dagegen in konzentrierteren THF-Lösungen, fällt das Reaktionsprodukt 15 als amorphes gelbes Pulver an. Die Verbindung 15 enthält schwach komplexiertes THF, das im Infrarotspektrum nachgewiesen werden kann, das aber bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung durch die Elementaranalyse (S. 50) Schwierigkeiten verursacht. Nimmt man die HV-Trocknung von 15 bei tiefen Temperaturen vor, behält der Komplex die gelbe Farbe. Er ist nicht raumtemperaturstabil, sondern zersetzt sich langsam unter Braunfärbung. An der Luft verglimmt 15 sofort unter Rauchentwicklung. Wie die nachfolgenden ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, Analysen und die Reaktionen mit Tetra-n-butylammoniumperchlorat (3.2.3.) zeigen, handelt es sich bei der Verbindung 15 um einen anionischen η^3-Allylpalladium-Schwefelcluster vom Typ $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3\text{-}Pd_3S_2]^-[Li(THF)_4]^+$, der in fester Form möglicherweise noch ein Molekül Lithiumsulfid gebunden enthält.

Auch die zu 15 analoge 2-Methyl-substituierte Verbindung 15a läßt sich in der gleichen Weise darstellen, allerdings kann man wegen der Unlöslichkeit von 9a nur in Suspension arbeiten. Im Falle beider Verbindungen lassen sich im Infrarotspektrum außer komplexiertem THF auch die η^3-Allylgruppen nachweisen.

Das 80-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 15 zeigte, daß in der Verbindung mehrere Sorten von Allylgruppen vorliegen. Da die Trennung der Signale aber nicht ausreichend war, um genaue strukturelle Aussagen treffen zu können, wurde ein 400-MHz-Spektrum von 15 angefertigt (Abb. 4).

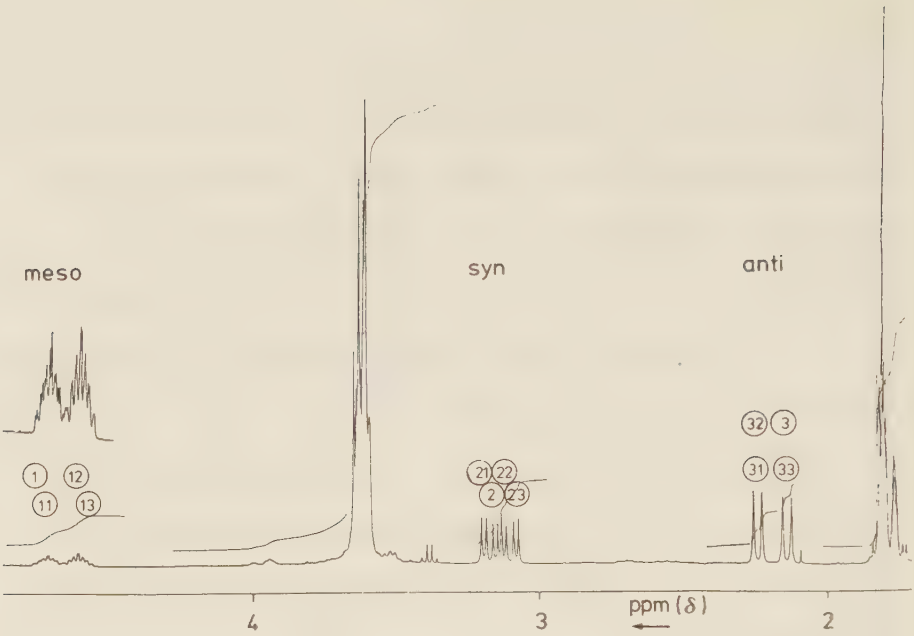
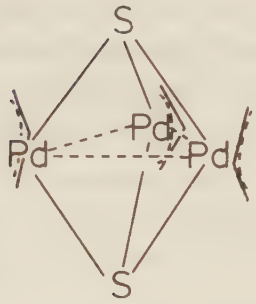


Abb. 4: 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 15 in d_8-THF bei -50°C

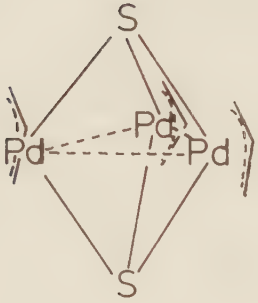
Man erkennt drei Signalgruppen für meso-, syn- und anti-Protonen. Während die Signale für die meso-Protonen sehr dicht beieinander liegen, sind die der syn-Protonen gut getrennt. Es zeigt sich, daß vier Dubletts unterschieden werden können, von denen drei gleiche Intensität besitzen, während eines kleiner ist. Diese Verteilung ist erklärbar, wenn man für 15 einen der Nickelverbindung[24a] (33) analogen trigonal bipyramidalen Aufbau annimmt. Dann ergeben sich auch hier zwei mögliche Isomere mit C_s- und C_{3h}-Symmetrie, die in der folgenden Zeichnung (34) dargestellt sind. Die Pfeilspitzen sollen dabei die Lage der meso-Kohlenstoffatome bei einer Aufsicht auf den Palladium-Dreiring andeuten.

I C_{3h}



(34)

II C_s



Obwohl grundsätzlich weitere Anordnungen der Allylliganden bei trigonal-bipyramidalem Aufbau des Clusteranions denkbar sind, kann das ^{1}H-NMR-Spektrum von 15 schlüssig mit dem alleinigen Vorliegen der Stereoisomeren I und II erklärt werden. Dabei ist jeweils das Signal mit der geringeren Intensität im Bereich der meso- und syn-Protonen der Form I zuzuordnen, während die verbleibenden drei Signale gleicher Intensität durch II erklärt werden, da sich im Falle der C_s-Geometrie alle drei Allylgruppen in ihrer chemischen Umgebung voneinander unterscheiden.

Im Bereich der anti-Protonen fallen jeweils zwei Signale zusammen, aber auch hier läßt sich die Zuordnung zu I und II über die Intensitäten treffen. Aus den Integralen ergibt sich ein Verhältnis von I : II wie 1 : 4.

Auch von der Verbindung 15a wurde ein 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, da das 80-MHz-Spektrum ungenügend aufgelöst war.

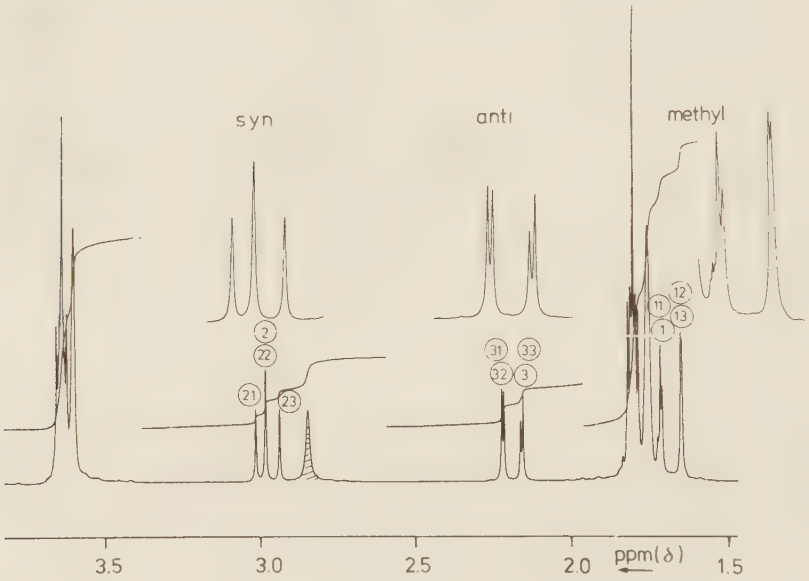


Abb. 5: 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 15a in d_8-THF bei 0°C

Art und Zahl der beobachteten Signale sind für 15 und 15a gut zu vergleichen. Wegen der Methylsubstitution entfallen bei 15a die 1,2-Kopplungen, so daß für syn- und anti-Protonen nur noch Singuletts zu beobachten sind. Man kann die erwarteten vier Signale für die Methylgruppen und die anti-Protonen beobachten, während im Bereich der syn-Protonen Signalüberlagerungen auftreten. Die

Zuordnung der Signale zu den Isomeren I und II ist wiederum in der für 15 beschriebenen Weise möglich. Außerdem konnte gezeigt werden, daß sich die C_{3h}-Form bei Temperaturerhöhung in die C_s-Form umlagert. Das Isomerenverhältnis betrug bei 0°C 18:82 und bei 15°C 15:85, wobei auch für 15a II die Hauptkomponente ist. In Tabelle 2 sind die genauen Daten von 15, 15a und der entsprechenden Allyl-Nickelverbindung[24a] angegeben.

Isomer	Proton	15a δ ppm ±0.01	15 δ ppm ±0.01	15 ^3J Hz ±0.2	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Ni_3S^-(Ni)$[24a] δ ppm ±0.01	^3J Hz ±0.2	Multiplizität bei 15a	15	Ni
	1	1,68	4,71		4,79		s	m	m
I	2	2,96	3,15	6,8	2,39	6,8	s	d	d
	3	2,14	2,14	12,0	1,43	12,1	s	d	d
	11	1,69	4,70		4,79		s	m	m
	12	1,62	4,60		4,55		s	m	m
	13	1,62	4,59		4,54		s	m	m
	21	2,99	3,19		2,52		s	d	d
II	22	2,96	3,12		2,34	6,7	s	d	d
	23	2,91	3,08		2,20		s	d	d
	31	2,20	2,24		1,66		s	d	d
	32	2,19	2,24		1,65	12,2	s	d	d
	33	2,13	2,14		1,38		s	d	d

Tab. 2: ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten für 15 und 15a

Daß es sich bei den hier untersuchten η^3-Allylpalladium-Schwefel-Systemen um anionische Clustersysteme handelt, konnte - wie in 3.2.3. gezeigt wird - durch den Austausch des Li-Kations (in 15) gegen das Tetra-n-butylammonium-Kation bestätigt werden.

Da in den vorliegenden Spektren die Signale für deuteriertes und nicht-deuteriertes, ursprünglich komplexiertes THF hinreichend getrennt sind, ist die Aussage möglich, daß auf je drei Allylgruppen vier Moleküle THF entfallen. Dies läßt sich mit der Annahme erklären, daß in den anionischen Clusterverbindungen 15 bzw. 15a $[Li(THF)_4]^+$ als Gegenion vorliegt. Ein Beispiel eines Komplexes, der dieses Ion enthält, wurde kürzlich beschrieben[56]. Die Zusammensetzung von 15 und 15a ist also als $[(\eta^3\text{-R-}C_3H_4)_3Pd_3S_2]^-[Li(THF)_4]^+$ anzugeben. Ebenso wie bei dem anionischen Nickelcluster[24] lieferten auch die Elementaranalysen für 15 und 15a immer wieder differierende Werte, was sich durch die relativ schwach komplexierten THF-Liganden und äußerste Luftempfindlichkeit erklären läßt. Allerdings zeigten die wiederholt durchgeführten Elementaranalysen unverändert ein Verhältnis von Pd : S : Li von annähernd 1 : 1 : 1 anstelle des erwarteten Verhältnisses von 3 : 2 : 1. Möglicherweise beruht dies darauf, daß die Verbindungen 15 und 15a zusätzlich noch ein Molekül Li_2S gebunden enthalten. Ein weiterer Strukturvorschlag für 15 und 15a, der mit der Elementaranalyse und den NMR-Spektren vereinbar wäre, ist das Vorliegen der Verbindungen in Form eines Sechsringes mit alternierenden Pd- und S-Atomen, wobei am Palladium jeweils eine Allylgruppe senkrecht zur Ringebene und am Schwefelatom jeweils ein Li-Atom gebunden sind.

3.2.3. Reaktion von 15 mit Tetra-n-butylammoniumperchlorat (TBAP) zu 16

Versetzt man eine THF-Lösung von 15 mit einem Überschuß an TBAP, so kommt es nach etwa einer Stunde zur Abscheidung von hellgelben

Kristallen (16), die sich in THF nicht wieder lösen. Im IR-Spektrum sind keine Banden für komplexiertes THF mehr nachzuweisen, dagegen lassen sich jetzt neben den Allylabsorptionen zusätzlich Banden der Butylgruppe erkennen. Die Elementaranalyse von 16 stimmt nunmehr exakt mit der erwarteten Zusammensetzung $(C_3H_5)_3Pd_3S_2 \cdot N(C_4H_9)_4$ überein.

Auch von 16 wurde ein 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum angefertigt.

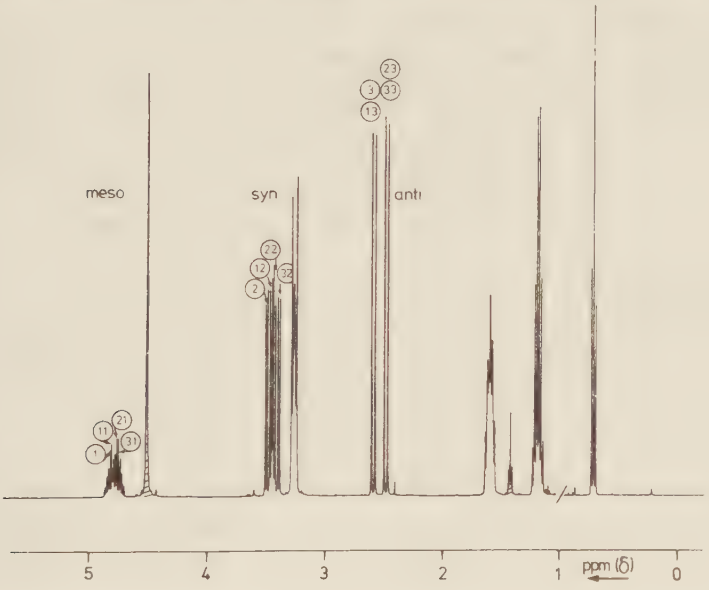


Abb. 6: 400-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 16 in d_5-Pyridin bei RT

Offenbar liegen beim Clusteranion $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Pd_3S_2]^-$ unabhängig von der Art des Gegenions in den Verbindungen 15 und 16 die gleichen Isomeren vor. Auch im Spektrum von 16 lassen sich vier getrennte Signale für die meso- und syn-Protonen beobachten, während jeweils zwei Signale der anti-Protonen zusammenfallen. Bei der Meßtemperatur

	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Pd_3S_2]^-[NBu_4]^+$		$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Ni_3S_2]^-[NBu_4]^+$			
Proton	$\frac{\delta}{ppm}$ ±0.01	$\frac{^3J}{Hz}$	$\frac{\delta}{ppm}$ ±0.01	$\frac{^3J}{Hz}$	Multiplizität	Zuordnung
1	4,82		5,42		m	
11	4,81		5,42		m	
21	4,76		5,18		m	meso
31	4,75		5,18		m	
2	3,50	6,8	3,27	6,7	d	
12	3,46		3,16	6,8	d	
22	3,43		3,08	6,7	d	syn
32	3,39		2,96	6,8	d	
3	2,59	12,1	2,48	12,7	d	
13	2,59		2,45	12,5	d	
23	2,48		2,20	12,6	d	anti
33	2,48		2,16	12,6	d	
	3,26		3,49		m	NCH_2
	1,59		1,81		m	CH_2
	1,18		1,39		m	CH_2
	0,71		0,92		tr	CH_3

Tab. 3: ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten für 16 und die analoge Nickelverbindung[24a)]

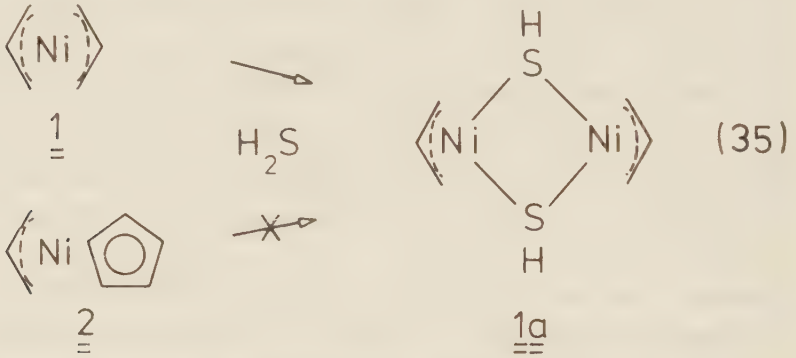
beträgt das Verhältnis der Isomeren I und II 1 : 3, dadurch erhalten die vier für meso-, syn- und anti-Protonen zu beobachtenden Signale gleiche Intensität und können nicht mehr in eindeutiger Weise einem bestimmten Isomeren zugeordnet werden. Interessant ist auch hier der Vergleich zur analogen Nickelverbindung[24a] (s. Tab. 3).

Es zeigt sich, daß die beiden Spektren von der Zahl der Signale her wiederum sehr gut miteinander vergleichbar sind. Allerdings konnte im Falle der Nickelverbindung eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren getroffen werden. Weiterhin ist bemerkenswert, daß beim beschriebenen Clusteranion des Nickels durch Austausch des Li-Gegenions eine deutliche Verschiebung der Allylresonanzen zu niedrigem Feld auftritt, während dieser Effekt bei den Palladiumverbindungen 15 und 16 sehr viel geringer ist.

Obwohl in letzter Zeit trigonal-bipyramidal aufgebaute Metall-Schwefelsysteme Gegenstand intensiver Untersuchungen sind[57], ist bisher für Palladium erst ein solches Pd_3S_2-System beschrieben, bei dem jedes Palladiumatom zwei PMe_3-Liganden trägt, und das als Dikation vorliegt[57d]; auch sind bisher erst zwei weitere Beispiele von Verbindungen bekannt geworden, in denen ein Palladium-Dreiring vorliegt[58].

Nachdem sich gezeigt hatte, daß aus Allylcyclopentadienylverbindungen und H_2S in glatter Reaktion (15) die Mercaptoverbindungen des Palladiums 9 bzw. 9a darstellbar sind, die die gezielte Synthese von η^3-Allyl- bzw. gemischten η^3-Allylpalladium-Schwefel-Komplexen erst ermöglichen, sollte geklärt werden, ob diese Reaktion auch mit Allylcyclopentadienyl-Verbindungen von Nickel und Platin möglich ist.

Setzt man (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)nickel (2) mit einer Lösung einer äquimolaren Menge an Schwefelwasserstoff bei -78°C um, so läßt sich nach Erwärmen bis auf -30°C lediglich unumgesetztes 2 zurückgewinnen. Da sich die von Göttsch aus Bis(η^3-allyl)nickel und H_2S dargestellte Mercaptoverbindung[24] 1a oberhalb von -30°C bereits langsam zersetzt, konnte sie auf diesem Wege nicht erhalten werden.



(35)

Die Reaktion von Allylcyclopentadienylplatin-Verbindungen mit H_2S wird im folgenden Abschnitt 4. behandelt.

4. Mercapto(η^3-allyl)platinverbindungen

4.1. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSH]_x$ (17) und $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$ (17a)

4.1.1. Darstellung

Wird zu einer Etherlösung von (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)-platin (6) bei -30°C die äquimolare Menge H_2S in Ether zugegeben, so trübt sich die Lösung. Nach zwei Tagen bei dieser Temperatur wurde der entstandene gelborangefarbene Niederschlag isoliert. Die

Zusammensetzung des so erhaltenen Reaktionsproduktes entspricht der Summenformel C_3H_6PtS (17) (Ausbeute 77 % d.Th.). 17 ist bei Raumtemperatur nur kurzzeitig stabil und in den gängigen Lösungsmitteln kaum löslich.

(η^3-2-Methylallyl)(η^5-cyclopentadienyl)platin (6a) reagiert mit H_2S in Ether im Molverhältnis 1 : 1 erst bei Temperaturen von -10°C (Trübung), wobei das Reaktionsprodukt größtenteil in Lösung bleibt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhält man ein hellorangefarbenes Pulver der Zusammensetzung C_4H_8PtS (17a) in Ausbeuten von 81 % d.Th..

4.1.2. Versuche zur Charakterisierung

Die IR-Spektren von 17 und 17a lassen aufgrund der beobachteten Absorptionsbanden auf η^3-Allyl-Metallstrukturen schließen, hingegen sind die Mercaptogruppen nicht sicher nachzuweisen, was bei Mercaptoplatinverbindungen nicht ungewöhnlich ist[41]. Lediglich im Falle von 17 konnte eine schwache Bande bei 2200 cm^{-1} beobachtet werden, die möglicherweise einer SH-Schwingung zugeordnet werden kann. Der Versuch, die Schwingungen der SH-Gruppen im Raman-Spektrum zu identifizieren, gelang nicht. Auch die Versuche, ^{1}H-NMR-Spektren von 17 und 17a zu erhalten, führten nicht zum Erfolg, zum einen wegen der geringen Löslichkeit (17), zum anderen (17a), weil die Spektren unstrukturierte Signale lieferten.

Bei der Thermolyse von 17 bzw. 17a bei 50°C in Toluol entstehen Propen (51 % d.Th.) bzw. Isobuten (28 % d.Th.). Bei der Thermolyse von 17 in fester Form konnte ebenfalls Propen, allerdings nur 9 % d.Th. nachgewiesen werden.

Da auch hier keine anderen Zersetzungsprodukte gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten, scheint auch für 17 bzw. 17a die Abspaltung der allylischen Liganden als monomere Olefine die charakteristische Zersetzungsreaktion zu sein. Es ist daher anzunehmen, daß in den Verbindungen 17 bzw. 17a neben η^3-Allylgruppen auch Mercaptogruppen vorhanden sein müssen, die bei der Thermolysereaktion als Protonenquelle dienen. Die Reaktion von 6 und 6a mit H_2S zu 17 und 17a sowie die Thermolysereaktion der letzteren sind daher im Sinne von (36), d.h. analog wie bei Palladium (Gl. (13)), zu formulieren.

6 R = H 17 R = H

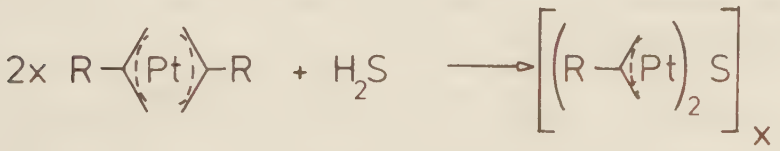
6a R = CH_3 17a R = CH_3 (36)

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Probe von 17 mit Pyridin versetzt, wobei sich die Verbindung sofort mit orangegelber Farbe auflöste. Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit ein hellroter Niederschlag der Zusammensetzung $C_3H_6Pt \cdot Py$ (Py = Pyridin) ab. Eine nähere Untersuchung dieses "Pyridinadduktes" von 17 steht allerdings noch aus.

5. Thio(η^3-allyl)platinverbindungen

5.1. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)

Ein Platincluster $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pt_2S]_x$ (18), dargestellt aus Bis-(η^3-allyl)platin (5) und H_2S, war zu Anfang meiner Arbeit bereits bekannt, aber auch in diesem Falle waren Aussagen über dessen Struktur lediglich aufgrund des IR-Spektrums in Pulverform möglich, da die Verbindung unlöslich ist[37]. Ich versuchte daher, eine entsprechende Verbindung mit η^3-Methylallylliganden zu synthetisieren, von der ich mir, wie im Falle der Palladiumverbindung 10, eine bessere Löslichkeit erhoffte. Dazu setzte ich Bis(η^3-2-Methylallyl)platin (5a) mit der halben äquimolaren Menge an H_2S in THF bei -30°C um. Als Reaktionsprodukt ließ sich dabei ein braunrotes Pulver der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{14}Pt_2S$ (19) isolieren (Ausbeute 24 % d.Th.).



(37)

5 R = H 18 R = H

5a R = CH_3 19 R = CH_3

Die Verbindung 19 zeigt gegenüber 18 tatsächlich eine erhöhte Löslichkeit, jedoch ist der Unterschied dabei zwischen der allyl- und der 2-methylallylsubstituierten Verbindung nicht so groß wie im Falle der Palladiumverbindungen 10 und 11.

19 zeigt im IR-Spektrum (als KBr-Preßling) die für eine η^3-2-Methylallylgruppe charakteristischen Banden, ein brauchbares ^{1}H-NMR-Spektrum war aber nicht zu erhalten. 19 zeigt interesante Eigenschaften als Hydrierkatalysator (s. S. 70).

6. η^3-Allylmetall-Schwefelcluster als Hydrierkatalysatoren

Wie bereits auf S. 2 erwähnt, sind die η^3-Allyl-Metall-Schwefelcluster interessante Systeme für katalytische Untersuchungen. Vor allem die Mehrmetallsysteme lassen aufgrund der bei ihnen vorliegenden Kombinationen von verschiedenen Metallen besondere katalytische Eigenschaften erwarten. Von Interesse ist auch die Frage, wie die Anwesenheit von Schwefel in diesen Systemen die katalytische Wirksamkeit der Metalle beeinflußt.

Die katalytischen Eigenschaften derartiger Metall-Schwefelcluster müssen außerdem im Zusammenhang mit denen der heterogenen Metall-Sulfid-Katalysatoren gesehen werden, die als "schwefelfeste" Katalysatoren u.a. als Hydrodesulfurierungskatalysatoren[59] bzw. als Katalysatoren für die Kohlehydrierung[60] von großer technischer Bedeutung sind.

Auch wegen der Tatsache, daß die katalytische Aktivität bekannter Katalysatoren in Gegenwart von Schwefel oder schwefelhaltigen

Verbindungen (Katalysatorgifte), wie zum Beispiel Thiophen, stark vermindert und verändert wird oder sogar verlorengeht[61], sind Informationen über Eigenschaften definierter Metall-Schwefel-Komplexe als Hydrierkatalysatoren von Interesse.

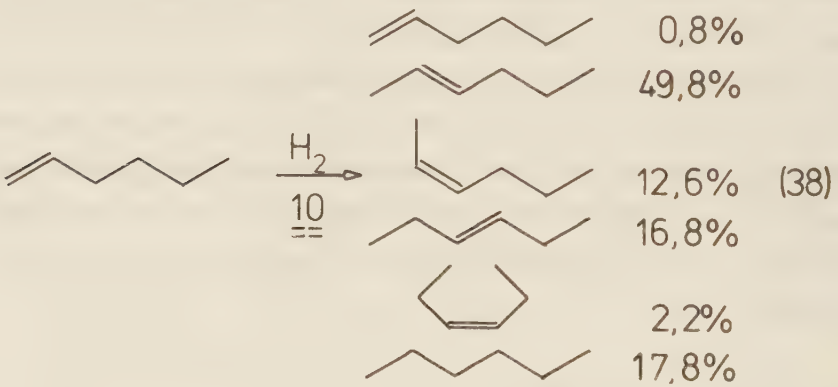
Bei der Auswahl der Substrate für die Hydrierversuche habe ich mich auf wenige ungesättigte Kohlenwasserstoffe beschränkt. Bei allen Hydrierungen wurden möglichst übereinstimmende Versuchsbedingungen eingehalten, um die Ergebnisse direkt miteinander vergleichen zu können. In einem "Standardexperiment" wurden 40 mmol Substrat und 5 ml Toluol vorgelegt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck und Raumtemperatur so viel von der jeweiligen Clusterverbindung zugesetzt, daß das Verhältnis Substrat : Metall 50 : 1 betrug. Während der Hydrierungen, die unter Normalbedingungen durchgeführt wurden, entnahm man im Falle des Hexin-(3) in bestimmten Zeitabständen dem Reaktionsgemisch Proben, befreite sie vom Katalysator und analysierte sie gaschromatographisch.

6.1. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)

Der Palladiumcluster 10 besitzt von den untersuchten Komplexen die höchste Löslichkeit und ist damit für Katalyseversuche in homogener Phase am geeignetsten.

6.1.1. Hydrierung und Isomerisierung von Hexen-(1)

In 3.1.3. hatte ich gezeigt, daß 10 mit Hexen-(1) unter den normalen Bedingungen nicht reagiert. Unter den Standard-Hydrierbedingungen (s. S. 59) wird in Gegenwart von 10 eine langsame Hydrierung von Hexen-(1) beobachtet. Nach 21 Stunden sind nur 17 % an Wasserstoff aufgenommen. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches nach dieser Zeit ergab folgende Zusammensetzung:



(38)

Dieses Ergebnis bedeutet, daß 10 für die Hydrierung von endständigen Doppelbindungen unter den angewendeten Bedingungen wenig wirksam ist, jedoch Isomerisierungen auslöst. Die Isomerisierung von 1-Olefinen - u.a. auch von Hexen-(1) - mit Hilfe von hochaktiven homogenen η^3-Allylnickel-X-Katalysatoren unter milden Bedingungen wurde von Karmann[62] untersucht. Dabei wurde ebenfalls die Isomerisierung von Hexen-(1) zu den Olefinen mit der Doppelbindung in 2-Stellung beobachtet.

Zur Isomerisierung von Hexen-(1) sind auch Borverbindungen[63], Oxide der seltenen Erden[64], aber auch metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Phenylnatrium[65] eingesetzt worden. Jedoch sind mit solchen Katalysatoren durchweg höhere Temperaturen notwendig.

Als heterogene Katalysatoren sind Nickel, Palladium und Platin zur Isomerisierung von Hexen-(1) verwendet worden[66]. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur unter Hydrierungsbedingungen durchgeführt. Die Selektivität der Katalysatoren bezüglich der Isomerisierung nahm dabei in der Reihenfolge Pd > Ni > Pt ab, wobei im Falle von Platin fast nur noch Hydrierung beobachtet wurde. Als Produkt erhielt man jeweils neben n-Hexan die 2-Hexene.

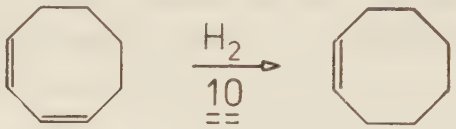
Auch an heterogenen Metallsulfidkatalysatoren wurden bereits Doppelbindungsverschiebungen, allerdings bei Temperaturen zwischen 50°C und 250°C, beobachtet[67], jedoch wurden palladium- bzw. platinhaltige Systeme noch nicht untersucht.

Die Isomerisierung von Hexen-(1) mit Hilfe von 10 in Gegenwart von Wasserstoff ist meines Wissens das erste Beispiel einer Doppelbindungsisomerisierung mit Hilfe eines schwefelhaltigen Metallkomplexes als Katalysator unter milden Bedingungen.

6.1.2. Hydrierung von Cyclooctadien-(1,3)

Nachdem isolierte Doppelbindungen von 10 nur langsam hydriert wurden, setzte ich Cyclooctadien-(1,3) als konjugiertes Diolefin zur Hydrierung ein.

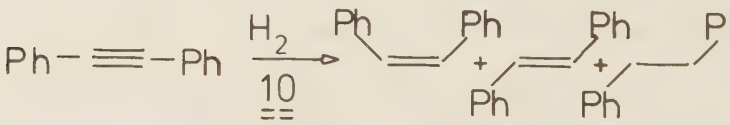
Während 6 Tagen unter Normalbedingungen war eine langsame Wasserstoffaufnahme zu beobachten, wonach die Hydrierung abgebrochen wurde. Die GC-Analyse zeigte als Hauptprodukt Cycloocten (99 %) neben geringen Mengen Cyclooctan (1 %), d.h. 10 wirkt selektiv, jedoch wenig aktiv.



(39)

6.1.3. Hydrierung von Tolan

Tolan wird von 10 ebenfalls nur sehr langsam hydriert. Nach fünf Tagen wurde die Reaktion abgebrochen, als die Wasserstoffaufnahme etwa der für eine partielle Hydrierung entsprach. Es zeigte sich jedoch, daß 7 % des Tolans noch nicht reagiert haben, während 70 % zum Stilben und 23 % zum 1,2-Diphenylethan hydriert worden sind.



(40)

6.1.4. Hydrierung von Hexin-(3)

Im Gegensatz zur langsamen und wenig selektiven Hydrierung von Tolan erfolgt die Hydrierung von Hexin-(3) mit $\underline{\underline{10}}$ als Katalysator verhältnismäßig schnell und selektiv. Den Zeitablauf der Hexin-(3)-Hydrierung zeigt Abbildung 7. Nach sechs Stunden ist die Reaktion praktisch beendet, wobei die Wasserstoffaufnahme der für die partielle Hydrierung der Dreifachbindung entspricht.

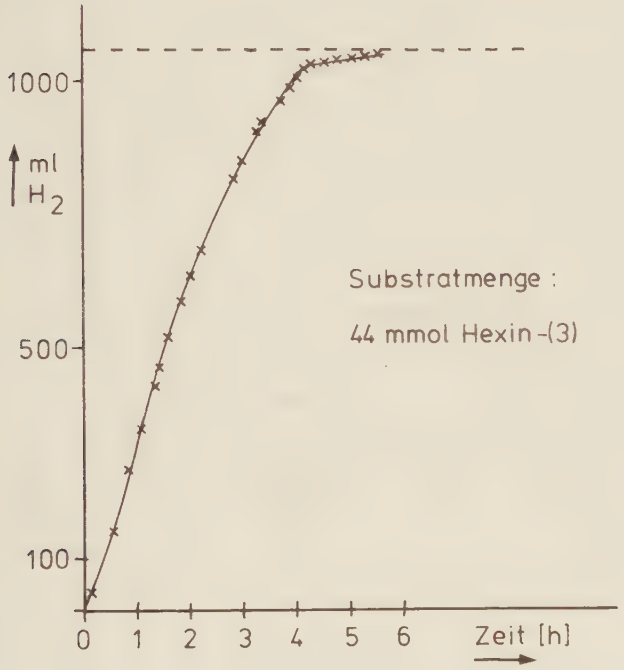


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Hydrierung von Hexin-(3) mit $\underline{\underline{10}}$ als Katalysator

Man erkennt anhand der Abbildung 7, daß das Substrat nach einer sehr kurzen Induktionsperiode mit nahezu konstanter Geschwindigkeit hydriert wird. Gleichzeitig mit dem Nachlassen der Wasserstoffaufnahme scheiden sich aus der vorher klaren, violetten Reaktionslösung schwarze Partikel aus. Offenbar zersetzt sich der Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff, sobald die Konzentration des Substrates einen gewissen Wert unterschreitet.

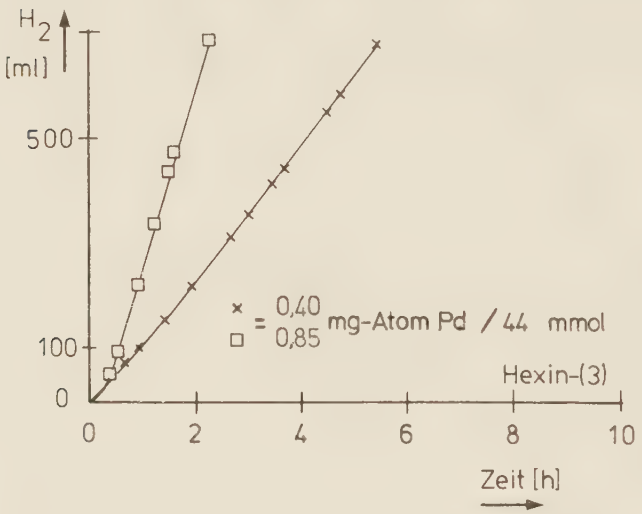


Abb. 8: Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Hydriergeschwindigkeit von Hexin-(3); Katalysator: $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)

Den Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Hydriergeschwindigkeit zeigt Abbildung 8. Eine Verdopplung der Katalysatorkonzentration führt zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Hydriergeschwindigkeit ist proportional zur Katalysatorkonzentration. Zusammen mit den oben geschilderten

Beobachtungen unterstützt die konstante Wasserstoffaufnahmegeschwindigkeit die Annahme, daß es sich hierbei um eine homogen katalysierte Hydrierung handelt. Die Änderung der Zusammensetzung der C_6-Kohlenwasserstoffe im Verlaufe der Hydrierung von Hexin-(3) als Funktion der Zeit ist in Abbildung 9 dargestellt.

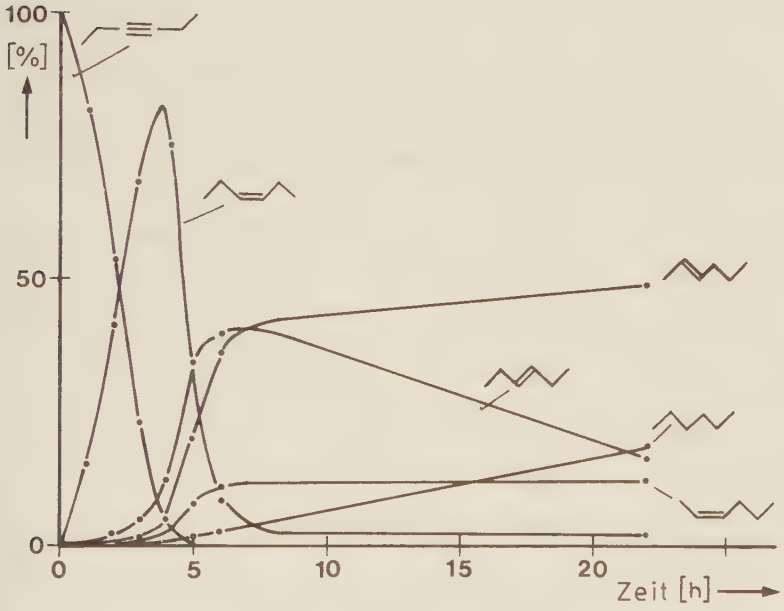


Abb. 9: Hydrierung von Hexin-(3) mit $\underline{\underline{10}}$ als Katalysator

Die Abbildung zeigt, daß Hexin-(3) mit $\underline{\underline{10}}$ als Katalysator zunächst mit einer Selektivität von ca. 80 % zum cis-Hexen-(3) hydriert wird. Erst nach Aufnahme von ca. 1 Mol H_2/Mol Hexin-(3) (nach ca. 4 Stunden) setzt die Isomerisierung von cis-Hexen-(3) zu trans-Hexen-(3) und -(2) bzw. cis-Hexen-(2) ein. Die Weiterhydrierung der Olefine zum n-Hexan ist nur noch eine vergleichsweise langsame

Reaktion (nach 22 Stunden 18 % n-Hexan). 10 ist also ein selektiver Hydrierkatalysator für die Hydrierung von Hexin-(3) zu cis-Hexen-(3) unter milden Bedingungen. In Abwesenheit von Hexin-(3) und in Gegenwart von Wasserstoff wirkt 10 allerdings auch als aktiver Isomerisierungskatalysator für olefinische Doppelbindungen, was bereits durch den auf S. 60 beschriebenen Versuch gezeigt werden konnte.

Um die Empfindlichkeit von 10 gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen als "Katalysatorgifte" zu testen, wiederholte ich die Hydrierung von Hexin-(3) und setzte während der Reaktion Thiophen

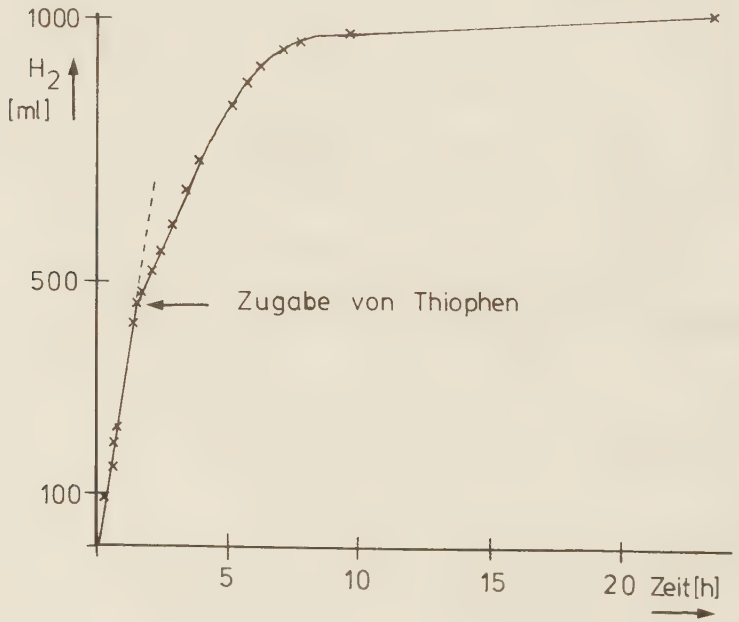
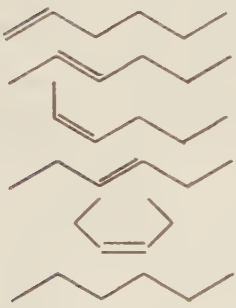


Abb. 10: Einfluß von Thiophen auf die Hydriergeschwindigkeit von Hexin-(3) mit 10 als Katalysator

im Molverhältnis zu Substrat wie 1 : 3.5 zu. Dabei war sofort (s. Abbildung 10) eine deutliche, wenn auch nur geringe Abnahme der Hydriergeschwindigkeit zu beobachten; der weitere Verlauf der Hydrierung entsprach sonst dem in Anwesenheit von Thiophen (vgl. (41)).

Die Produktverteilung nach der Hydrierung von Hexin-(3) (24 Stunden) mit 10 als Katalysator mit und ohne Thiophen zeigt die folgende Tabelle.



%	mit	ohne Thiophen
	0,8	0,8
	51,8	49,2
	13,4	12,9
	23,8	16,9
	2,8	2,1
	7,4	18,1

(41)

Durch den Zusatz von Thiophen wird die Hydrierung von Hexenen zum n-Hexan noch um einen Faktor von 2-3 verlangsamt, während Thiophen auf die Isomerisierung von Hexenen keinen nennenswerten Einfluß ausübt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß man 10 oder andere analoge Verbindungen möglicherweise als selektive Katalysatoren für die Hydrierung von Acetylenen in Gegenwart von Schwefelverbindungen oder für die Hydrierung von schwefelhaltigen Acetylenverbindungen zu Olefinen verwenden kann.

Da die Versuche zur Hydrierung von Hexin-(3) die meisten Informationen hinsichtlich der Aktivität, Selektivität und Isomerisierungsaktivität von 10 als Katalysator ergaben, wurden die Hydrierversuche mit weiteren, mir zur Verfügung stehenden η^3-Allyl-Metall-Schwefelclusterverbindungen nur noch mit diesem Substrat ausgeführt.

6.2. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)

Geht man davon aus, daß es sich bei 10 und 11 um analog aufgebaute Verbindungen handelt, so unterscheidet sich 10 von 11 lediglich durch eine zusätzliche Methylgruppe am Allylrest, was der Verbindung 10 eine wesentlich höhere Löslichkeit verleiht. Es war daher besonders interessant, die beiden Verbindungen unter gleichen Bedingungen als Katalysator einzusetzen. Die Hydrierung von Hexin-(3) mit 11 als Katalysator ergab hinsichtlich der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte als Funktion der Hydrierzeit das in Abbildung 11 dargestellte Bild.

Es fällt auf, daß mit 11 als Katalysator die maximale Konzentration an cis-Hexen-(3) erst nach 18 Stunden erreicht wird, im Vergleich zu vier Stunden bei der Hydrierung mit 10. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß bei diesen Reaktionen die Löslichkeit des Katalysators einen erheblichen Einfluß auf die Hydriergeschwindigkeit ausübt.

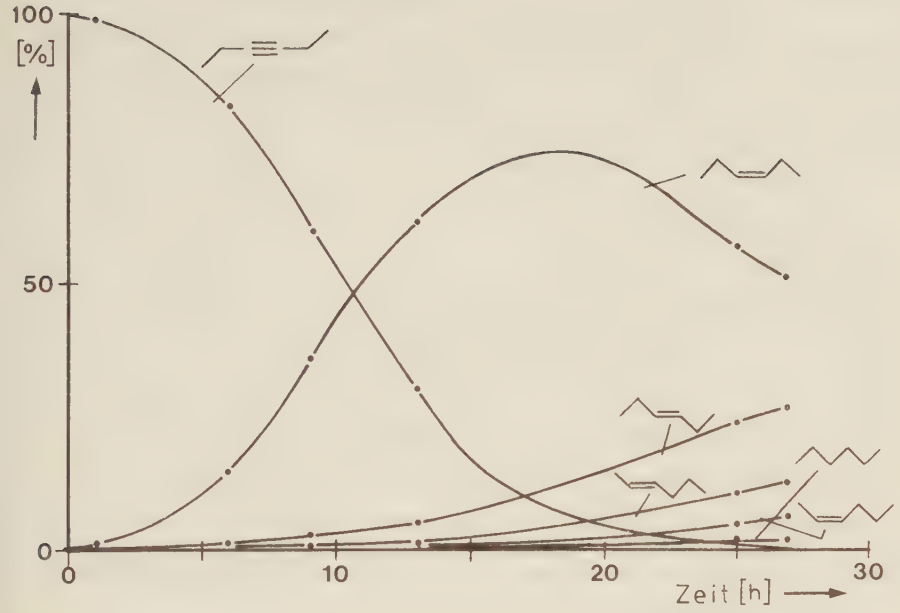


Abb. 11: Hydrierung von Hexin-(3) mit 11 als Katalysator

Bei genauerer Analyse der Diagramme Abb. 11 und Abb. 13 stellt sich heraus, daß das letztere ein genaues Abbild des ersteren mit einer um einen Faktor von ca. 4 gedehnten Zeitskala ist. Das legt für die beiden Hydrierkatalysatoren 10 und 11 eine sehr ähnliche oder sogar identische katalytisch aktive Spezies nahe.

Im Falle von 11 wurden zwei Hydrierversuche von Hexin-(3) durchgeführt, und zwar einmal mit einer Probe, die durch Umsetzung von 3 mit H_2S gewonnen wurde[37], und ein weiteres Mal mit einer Probe, die aus 9 und 3 (S. 33) erhalten wurde. Die beiden Versuche

verliefen sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung der Produkte während und nach der Hydrierung, als auch hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit nahezu identisch. Dieser Befund stützt die Annahme (S. 33), daß es sich um identische Proben von 11 handelt.

6.3. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)

Auch der Vergleich der beiden "löslichen Cluster" 10 und 19 bezüglich ihrer Eigenschaften als Hydrierkatalysatoren war von Interesse. Sowohl anhand der Wasserstoffaufnahmekurve (Abb. 16) als auch des Zeit-Zusammensetzungsdiagramms (Abb. 12) erkennt man, daß 19 als Katalysator keinerlei Selektivität bezüglich der partiellen Hydrierung von Dreifachbindungen besitzt. Das im Laufe der Hydrierung zunächst entstandene cis-Hexen-(3) wird mit praktisch gleicher Geschwindigkeit zum n-Hexan hydriert.

Im Gegensatz zu den Palladiumverbindungen 10 und 11 ist demnach der Platincluster 19 ein recht aktiver, jedoch nicht selektiver Katalysator für die Hydrierung von Alkinen und Alkenen zu Alkanen.

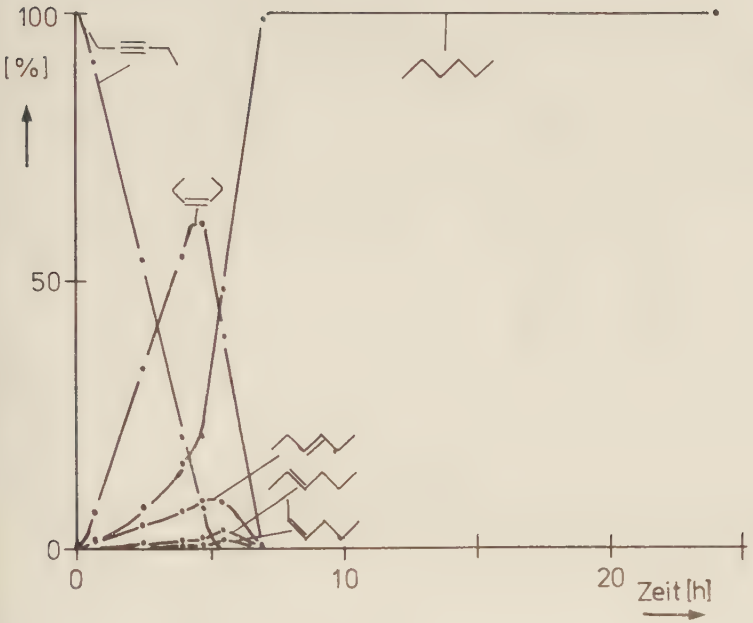


Abb. 12: Hydrierung von Hexin-(3) mit 19 als Katalysator

6.4. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pt_2S]_x$ (18)

Auch bei der Platinverbindung 18 war es von Interesse festzustellen, ob die Hydrieraktivität gegenüber der löslichen Verbindung 19 verschieden ist.

Die Änderung der Zusammensetzung der C_6-Kohlenwasserstoffe während der Hydrierung von Hexin-(3) mit 18 als Katalysator zeigt Abbildung 13.

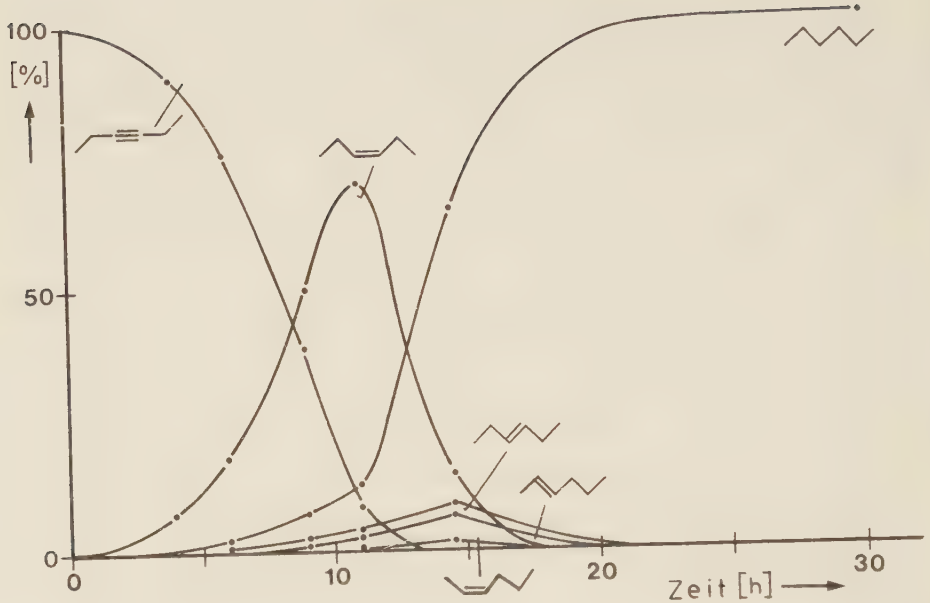


Abb. 13: Hydrierung von Hexin-(3) mit 18 als Katalysator

Der Reaktionsverlauf bei der Verwendung von 18 als Katalysator ist mit dem von 19 (Abb. 12) ebenfalls sehr gut vergleichbar, wobei auch in diesem Falle die wenig lösliche Allylverbindung gegenüber der löslicheren 2-Methylallylverbindung eine wesentlich geringere katalytische Aktivität besitzt.

6.5. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (14)

Im Falle des gemischten Palladium-Platin-Komplexes (14) bietet sich ein Vergleich seiner Katalysatoreigenschaften einerseits mit denen der "reinen" Palladiumverbindung 11 und andererseits mit denen der "reinen" Platinverbindung 18 an. Abbildung 14 zeigt den Reaktionsverlauf.

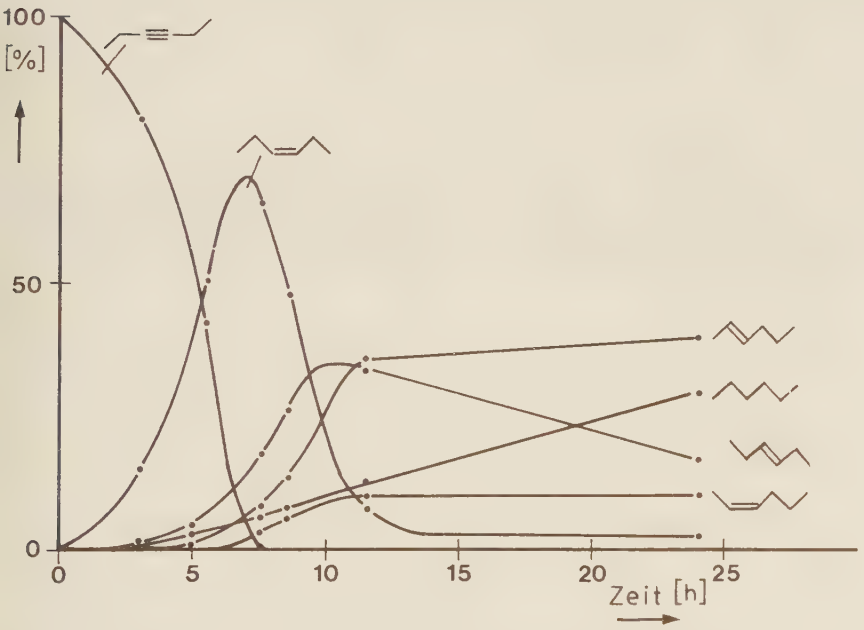


Abb. 14: Hydrierung von Hexin-(3) mit 14 als Katalysator

Überraschend ist der Befund, daß der Reaktionsablauf bei der Hydrierung von Hexin-(3) mit 14 als Katalysator (Abb. 14) weitgehend mit denen der "reinen" Palladiumverbindungen 11 bzw. 10 übereinstimmt, d.h., daß auch 14 trotz seines Platingehaltes ein selektiver

Katalysator für die Hydrierung von Hexin-(3) zu n-Hexenen ist. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Hydriergeschwindigkeit bei der Verwendung des gemischten Clusters 14 als Katalysator höher ist als die bei der Verwendung der Monometallsysteme 11 und 18 (vgl. Abb. 16). Es zeigt sich also, daß sich die Eigenschaften von 14 als Katalysator für die Hydrierung von Hexin-(3) nicht "additiv" aus denen der beiden Monometallsysteme 11 und 18 zusammensetzen, was für den Fall, daß die aktiven Spezies bei diesen Hydrierungen Zersetzungs- bzw. Disproportionierungsprodukte der Cluster sind, zu erwarten wäre.

6.6. $(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)_x$ (13)

Als ein weiteres Beispiel eines gemischten Clusters habe ich auch noch den Palladium-Nickel-Cluster 13 untersucht.

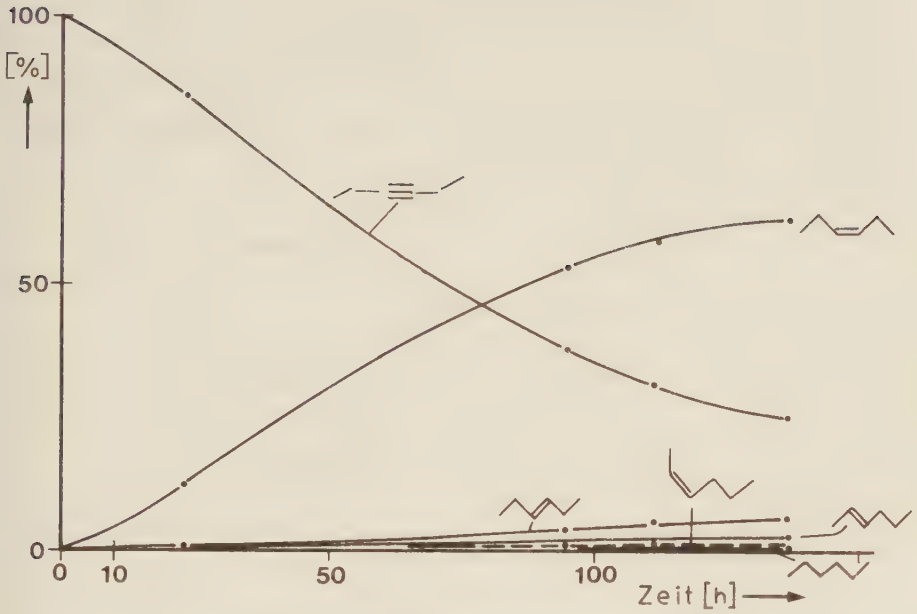


Abb. 15: Hydrierung von Hexin-(3) mit 13 als Katalysator

Wie Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen, ist die Aktivität von 13 als Hydrierkatalysator für Hexin-(3) äußerst gering, so daß nach 136 Stunden noch immer 26 % des nicht umgesetzten Hexin-(3) im Reaktionsgemisch vorhanden waren. Die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Zusammensetzung des Reaktionsgemisches läßt sich mit der Zusammensetzung bei Verwendung der Palladiumverbindung 11 als Katalysator (S. 68) nach ca. 13 Stunden vergleichen. Im vorliegenden Fall wird durch Ersetzen der Hälfte des in Verbindung 11 vorliegenden Palladiums durch Nickel die katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Hexin-(3) um einen Faktor von etwa 10 gesenkt.

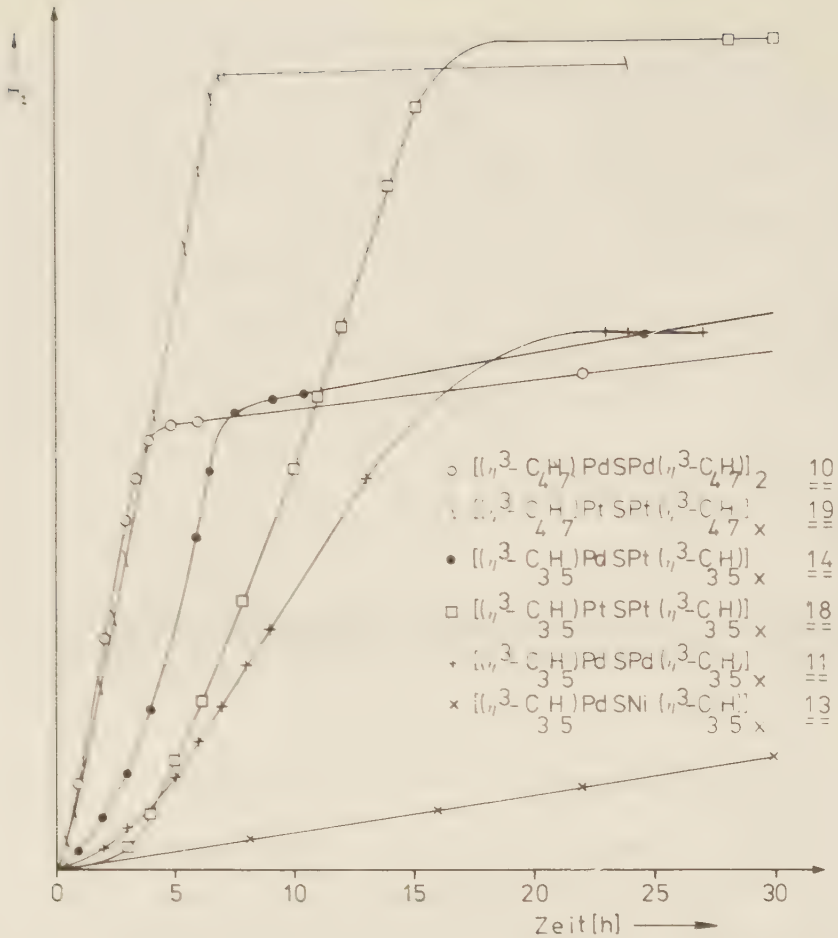


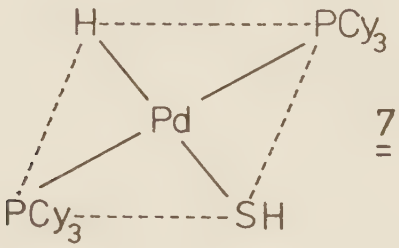
Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der in 6.1.4. bis 6.6. beschriebenen Hydrierversuche von Hexin-(3)

Die Zeitverläufe sämtlicher Hydrierungen von Hexin-(3) mit η^3-allyl-Metall-Schwefelclustern als Katalysatoren sind in Abb. 16 zusammengefaßt. Anhand dieses Diagramms lassen sich deutlich drei Verhaltenstypen der untersuchten Verbindungen als Hydrierkatalysatoren

unterscheiden: nichtselektives Hydrieren von Hexin-(3) bei den Platinverbindungen 18 und 19, selektives Hydrieren bis zur Hexenstufe im Falle der Palladiumverbindungen 10 und 11 sowie der gemischten Palladiumplatinverbindung 14, schließlich eine sehr geringe Hydrieraktivität der gemischten Palladiumnickelverbindung 13.

Zusammenfassung

1) Durch die Reaktion von Bis(tricyclohexylphosphan)palladium mit H_2S konnte Hydridomercaptobis(tricyclohexylphosphan)palladium dargestellt werden; aufgrund IR- bzw. NMR-spektroskopischer Daten konnte für den Komplex 7 eine quadratisch planare Struktur mit trans-Anordnung der Liganden nahegelegt werden.

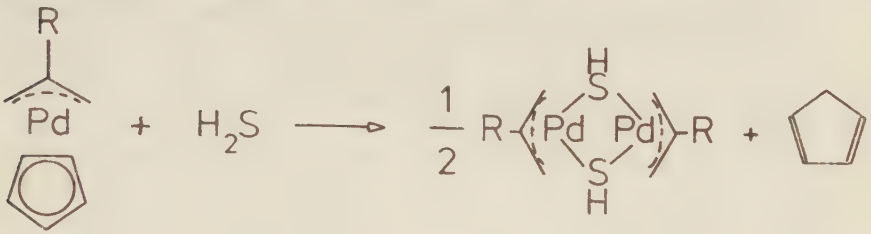


7

7 ist der erste Palladium-Komplex, welcher gleichzeitig eine "saure" SH-Gruppe und ein "hydridisches" H-Atom gleichzeitig an ein Pd-Atom gebunden enthält.

2) (η^3-Allyl)- bzw. (η^3-2-Methylallyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4) bzw. (4a) reagieren bei -78°C mit Schwefelwasserstoff unter selektiver Abspaltung des Cyclopentadienyl-Liganden in hohen Ausbeuten zu den bisher unbekannten Mercapto(η^3-allyl)- bzw. Mercapto(η^3-2-methylallyl)palladiumverbindungen 9 und 9a, welche wahrscheinlich in dimerer Form vorliegen. Das hochaufgelöste ^{1}H-NMR-Spektrum von 9 zeigt u.a., daß die Verbindung in Lösung - ähnlich wie die entsprechende Nickelverbindung[24] -

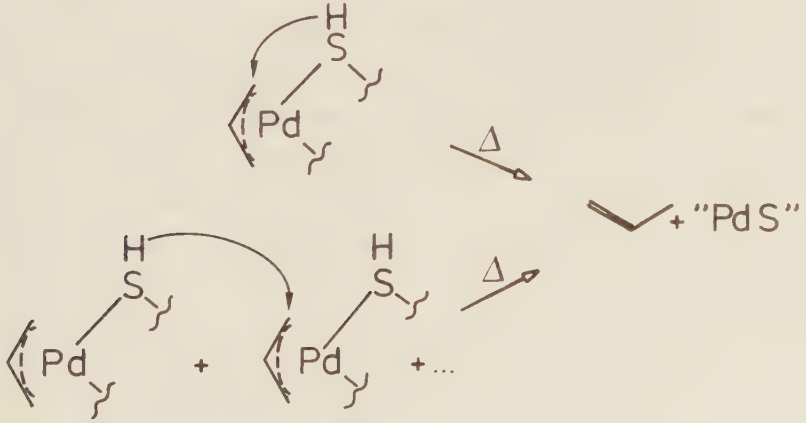
in mehreren stereoisomeren Formen vorliegt; außerdem wurden 9 und 9a durch IR- und Raman-Spektren charakterisiert.



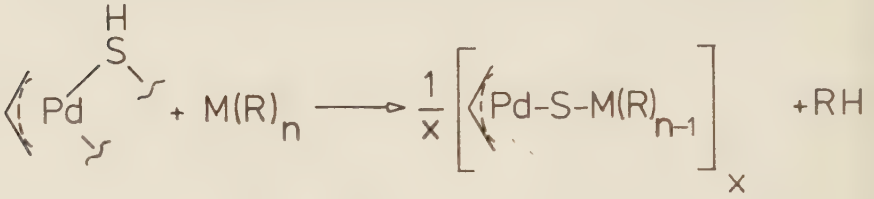
4 R = H
4a R = CH_3

9 R = H
9a R = CH_3

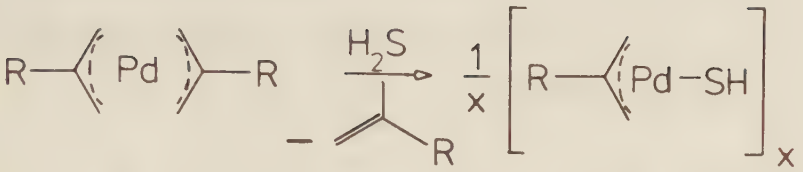
Eine charakteristische Reaktion der Verbindungen 9 bzw. 9a ist ihre Zersetzung sowohl in Suspension als auch in fester Form unter Abspaltung von Propen bzw. Isobuten, die als intra- oder intermolekularer Angriff des aciden SH-Protons auf ein terminales Kohlenstoffatom des Allylliganden angesehen werden kann.



3) Mit metallorganischen Verbindungen lassen sich die Mercaptogruppen in 9 bzw. 9a metallieren. Diese Reaktion eröffnet einen Weg für die gezielte Synthese von palladiumhaltigen η^3-Allyl-Metall-Schwefelclustern, wie durch die in 6), 8) und 9) angeführten Beispiele belegt wird.



4) Bis(η^3-allyl)- bzw. Bis(η^3-2-Methylallyl)palladium (3) bzw. (3a) reagieren mit Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 bei tiefen Temperaturen unter Abspaltung jeweils einer Allylgruppe zu den unlöslichen, thermisch labilen Verbindungen C_3H_5PdSH (8) bzw. C_4H_7PdSH (8a), in denen IR-spektroskopisch η^3-Allylliganden nahegelegt werden. Bei der thermischen Zersetzung liefern 8 bzw. 8a Propen bzw. Isobuten, jedoch weniger als 9 bzw. 9a. Bei 8 und 8a handelt es sich möglicherweise ebenfalls um Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen, die sich jedoch in ihrem Aufbau und/oder ihrem Assoziationsgrad von 9 bzw. 9a (s. (2)) unterscheiden.



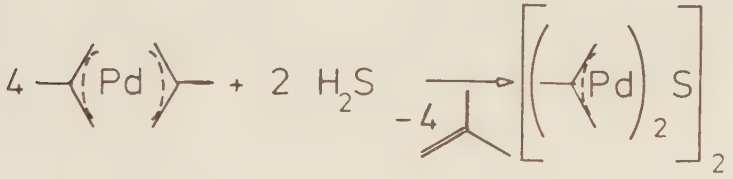
3 R = H

3a R = CH_3

8 R = H

8a R = CH_3

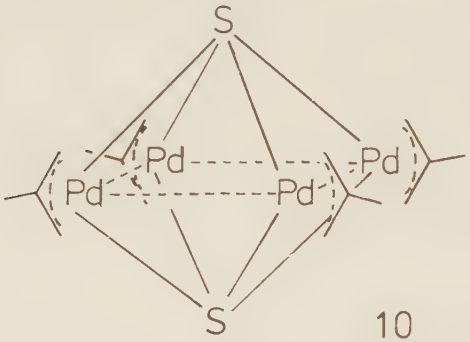
5) Durch die Reaktion von Bis(η^3-2-methylallyl)palladium (3) mit Schwefelwasserstoff im Molverhältnis von 2 : 1 bei -15°C konnte der erste in gängigen Lösungsmitteln gut lösliche η^3-Allyl-Metall-Schwefelcluster, $(\eta^3\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_4Pd)_4S_2$ (10), in Ausbeuten von 72 % d.Th. synthetisiert werden.



3a

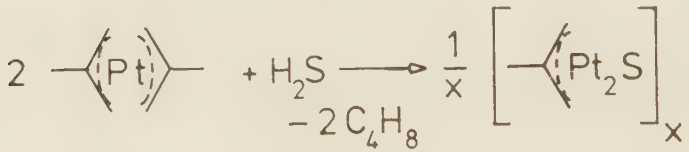
10

Für die durch ^{1}H-NMR- und IR-Spektren charakterisierte Verbindung 10 wird eine verzerrt oktaedrische Struktur gemäß folgender Abbildung diskutiert.



10

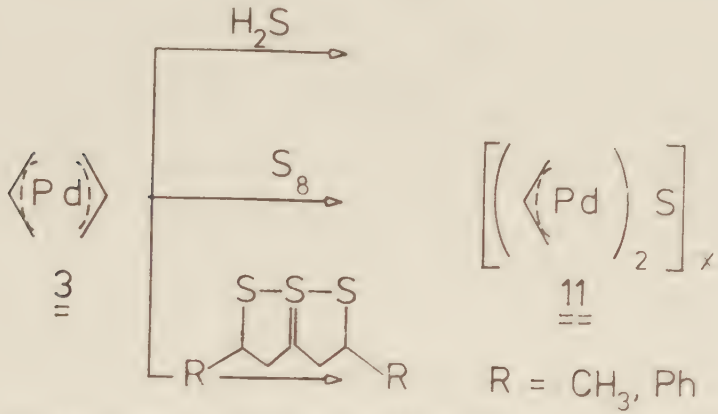
Eine der Verbindung 10 offenbar analoge, jedoch weniger lösliche Platinverbindung $[(\eta^3\text{-2-}CH_3\text{-}C_3H_4)_2Pt_2S]_x$ (19) ließ sich aus Bis(η^3-2-methylallyl)palladium (3a) und Schwefelwasserstoff darstellen.



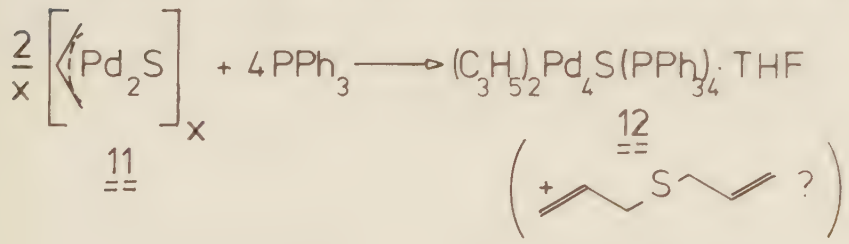
5a 19

6) In der Reaktion von Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dipalladium (9) mit (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium (4) oder Bis(η^3-allyl)palladium (3) wurde ein weiterer Syntheseweg für den bereits bekannten[37] Palladium-Schwefelcluster $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$

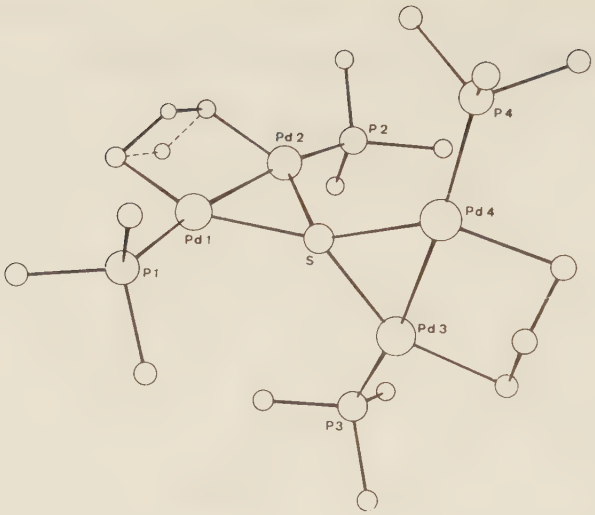
(11) gefunden. 11 kann außerdem auch aus Bis(η^3-allyl)palladium (3) und elementarem Schwefel erhalten werden.



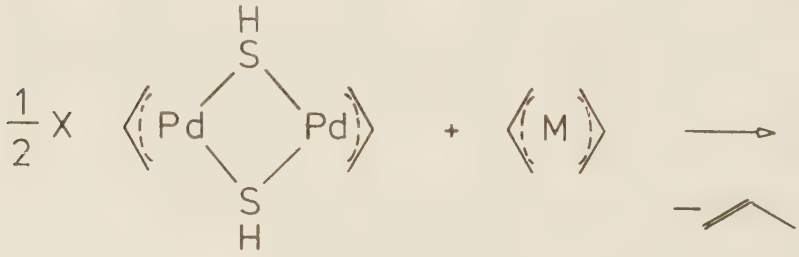
7) Die Kristallstruktur des aus dem Palladium-Schwefelcluster (11) und Triphenylphosphan erhaltenen Komplexes $(C_3H_5)_2Pd_4S(P\emptyset_3)_4 \cdot THF$ (17) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.



In 12 ist ein Schwefelatom von vier Palladiumatomen in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben, von denen jeweils zwei eine Bindung untereinander aufweisen und zusätzlich durch eine μ^2-Allylgruppe verbrückt sind. An jedem Palladiumatom ist außerdem ein Triphenylphosphanmolekül koordiniert. Die Struktur von 17 liefert einen Hinweis darauf, daß auch der Komplex 11 möglicherweise verzerrt oktaedrisch aufgebaut ist.

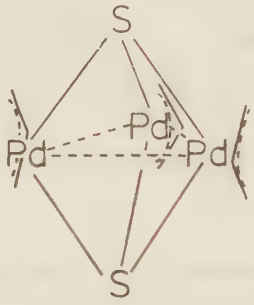


8) Durch die Reaktion von Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)palladium (9) mit Bis(η^3-allyl)nickel (1) bzw. -platin (5) lassen sich die beiden gemischten Cluster $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (13) bzw. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (14) darstellen, deren Struktur z.Zt. noch unbekannt ist.

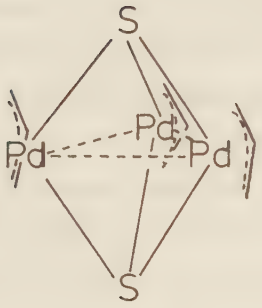


9) Die Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen 9 bzw. 9a reagieren mit Butyllithium bei tiefen Temperaturen in einer komplexen Reaktion zu anionischen η^3-Allylpalladium-Schwefelclustern $[(\eta^3\text{-R-}C_3H_4Pd)_3S_2]^-[Li(THF)_4]^+$ (15 : R = H; 15a : R = CH_3), die in fester Form möglicherweise noch ein Molekül Lithiumsulfid komplexgebunden enthalten. Durch Umsetzen von 15 mit Tetra-n-butylammoniumperchlorat läßt sich der entsprechende anionische Cluster mit Tetra-n-butylammonium-Gegenion, $[(\eta^3\text{-}C_3H_5Pd)_3S_2]^-[N(n\text{-}C_4H_9)_4]^+$ (16), darstellen. Aufgrund der hochaufgelösten ^{1}H-NMR-Spektren von 15, 15a und 16 sowie durch Vergleich der Spektren mit denen der entsprechenden Nickelcluster[24a] wird den Clusteranionen eine trigonal-bipyramidale Struktur mit axialer Anordnung der Allylliganden (I bzw. II) zugeschrieben.

I C_{3h}

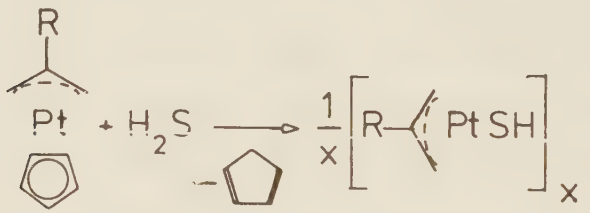


II C_s



Die ^{1}H-NMR-Spektren deuten darauf hin, daß die beiden Stereoisomere I und II im Gemisch nebeneinander vorliegen.

10) (η^3-Allyl)- bzw. (η^3-2-Methylallyl)(η^5-cyclopentadienyl)platin (6) bzw. (6a) reagieren mit H_2S im Molverhältnis von 1 : 1 bei tiefen Temperaturen zu den Verbindungen C_3H_5PtSH (17) bzw. C_4H_7PtSH (17a), bei denen es sich den IR-Spektren und der thermischen Zersetzungsreaktion (Abspaltung von Propen bzw. Isobuten) zufolge um Mercapto(η^3-allyl)platinverbindungen z.Zt. noch unbekannter Struktur bzw. Assoziationsgrades handelt.



6 R = H 17 R = H

6a R = CH_3 17a R = CH_3

11) Die η^3-Allylmetall- bzw. gemischten -Schwefelcluster 10, 11, 13, 14, 18 und 19 sind bei Raumtemperatur und Normaldruck aktiv für die Hydrierung von Alkenen und Alkinen sowie für die Isomerisierung von Alkenen. Die Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren ist in entscheidendem Maße von der Art des Metalls bzw. der Metallkombination sowie der Löslichkeit des jeweiligen Clusters abhängig. So sind die "reinen" Palladiumcluster 10 und 11 sowie der gemischte Palladiumplatincluster

14 selektive Katalysatoren für die Hydrierung von Hexin-(3) zu cis-Hexen-(2), während sich die "reinen" Platincluster 18 und 19 als nichtselektive Katalysatoren für die Hydrierung von Alkinen und Alkenen zu Alkanen erweisen. Die katalytische Aktivität der beiden "löslichen" η^3-2-Methylallylcluster 10 und 19 ist jeweils höher als die der entsprechenden weniger löslichen η^3-Allylcluster 11 und 18. Die Hydriergeschwindigkeit bei der Hydrierung von Hexin-(3) mit Hilfe des löslichen Palladiumclusters 10 ist der Konzentration von 10 proportional und wird durch Zugabe von Thiophen nur wenig beeinflußt.

Experimenteller Teil

7.1. Darstellung und Reinigung der Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Fast alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden für alle Reaktionen Argon als Schutzgas verwendet und sämtliche Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel unter Argon aufbewahrt.

Lösungsmittel

Benzol, Ether, Pentan, Pyridin und Toluol wurden vorgetrocknet und über K/Na-Legierung destilliert.
THF wurde vorgetrocknet und über $NaAl(C_2H_5)_4$ destilliert.
Chloroform wurde über P_2O_5 getrocknet und destilliert.
Methanol wurde mit Mg versetzt, dann refluxiert und abdestilliert.
Die deuterierten Lösungsmittel wurden in der gleichen Weise vorbereitet und unter Argon aufbewahrt.

Gase

Es wurden käuflicher Wasserstoff (Messer-Griesheim, 99,9 %), Schwefelwasserstoff (Merck, 99,8 %) und käufliches Kohlenmonoxid (BASF, 99,3 %) verwendet.

H_2S-Lösungen

Die verwendeten H_2S-Lösungen wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das entsprechende Lösungsmittel hergestellt. Die

genaue Konzentration bei -78°C wurde durch Titration ermittelt, indem man einen aliquoten Teil der Lösung mit einem Überschuß einer eingestellten Bleiacetatlösung versetzte, das ausgefallene PbS abfiltrierte und das verbleibende Pb^{2+} zurücktitrierte[68].

Phosphane

Tricyclohexylphosphan, Trimethylphosphan und Triphenylphosphan waren im Institut vorhanden und wurden durch Destillation bzw. Umkristallisieren gereinigt.

Metallchloride

$SnCl_2$ (Ventron) wurde unter Argon gesetzt, $PtCl_2$ und $PdCl_2$ (Heraeus) wurden in der käuflichen Form verwendet.

Hauptgruppenmetallalkylverbindungen

Allyl- und 2-Methylallylmagnesiumchlorid wurden nach Literaturangaben[69] dargestellt.

Cyclopentadienylnatrium wurde nach Literaturangaben[70] dargestellt.

Methyl- und Butyllithium lagen in Form von Pentanlösungen vor.

Sonstige

Schwefel lag vor und wurde aus Toluol umkristallisiert.

Vorrätiges Tetra-(n-butyl)ammoniumperchlorat wurde aus Aceton/Ether umkristallisiert.

Käufliches Hexin-(3) (Schuchardt) wurde durch fraktionierte Destillation in 95 %-iger Reinheit erhalten.

Käufliches Allylchlorid (Solvay) und 2-Methylallylchlorid (Shell) wurden über P_2O_5 vorgetrocknet und fraktioniert destilliert. Magnesium-Späne (Ventron) wurden in der käuflichen Form verwendet. Bis(tricyclohexylphosphan)palladium wurde nach Literaturangaben[71] hergestellt.

Allylübergangsmetallverbindungen

Bis(η^3-allyl)nickel (1) wurde nach Literaturangaben[72] dargestellt. (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)nickel[73] (2) lag vor. Di(μ-chloro)-bis(η^3-allyl)dipalladium und Di(μ-chloro)-bis(η^3-2-methylallyl)dipalladium wurden nach Literaturangaben[74] dargestellt. Vor dem abschließenden Einengen der Chloroformlösung wurde diese zur Entfernung von Pd(0) über Florisil (Roth) filtriert. Die Produkte wurden mehrfach mit Pentan gewaschen, um Schliffettreste zu entfernen. Die Ausbeuten betrugen 92 % d.Th. bzw. 88 % d.Th. Bis(η^3-allyl)palladium[36] (3) und Bis(η^3-2-methylallyl)palladium[75] (3a) wurden durch Zutropfen einer etherischen Lösung von Allyl- bzw. 2-Methylallylmagnesiumchlorid (5-10 % Überschuß) zu einer Suspension der entsprechenden Chloroverbindung in Ether bei -50°C und anschließendes Erwärmen auf -30°C erhalten[76]. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation erhielt man das Produkt in Ausbeuten von 85 % d.Th. bzw. 81 % d.Th.
(η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium[42] (4) wurde nach Literaturangaben[77] dargestellt, bei der Herstellung von (η^3-2-Methylallyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium[78] (4a) wurde analog verfahren. Der jeweils nach dem Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wurde in einem Soxhlet-Extraktor mit Pentan extrahiert. Das Produkt wurde in Ausbeuten von 86 % d.Th. bzw. 82 % d.Th. erhalten.

Bis(η^3-allyl)platin[36] (5) und Bis(η^3-2-methylallyl)platin[79] (5a) wurden nach Literaturangaben[80] dargestellt.

Tetra(μ-chloro)-tetrakis(μ-allyl)tetraplatin wurde nach Literaturangaben[81] dargestellt.

Di(μ-chloro)-bis(η^3-2-methylallyl)diplatin wurde in Anlehnung an Literaturangaben[36] durch Einleiten von HCl-Gas (5 % Überschuß) in eine Pentanlösung von Bis(η^3-2-methylallyl)platin (5a) dargestellt. Die Ausbeute betrug 94 % d.Th.

(η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)platin[82] (6) und (η^3-2-Methylallyl)-(η^5-cyclopentadienyl)platin[83] (6a) wurden ebenfalls in Anlehnung an Literaturangaben[36] aus den entsprechenden Chloroverbindungen und Cyclopentadienylnatrium dargestellt. Die Ausbeuten betrugen 63 % d.Th. bzw. 76 % d.Th.

$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pt_2S]_x$ (18) wurde nach Literaturangaben[37] dargestellt.

7.2. Analysenverfahren

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Dornis und Kolbe (Mikroanalytisches Laboratorium), Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Hydrierungen von Hexin-(3) wurden mit Hilfe der in Abb. 17 skizzierten Apparatur durchgeführt. Ein Kolben (K) aus Polypropylen läuft in einem Präzisionsglasrohr (G), dabei wird der Gasraum durch einen dünnen Quecksilberfilm (Q) abgedichtet. Nach dem Einfüllen des Substrates und des Lösungsmittels in das Probengefäß (P) und Einwiegen des Katalysators in das Schüttgefäß (Sch) wird die gesamte Apparatur unter Wasserstoff gesetzt. Nach der Zugabe des Katalysators kann

der Verlauf der Wasserstoffaufnahme mit Hilfe des Kolbenstandes direkt beobachtet werden. Der Reaktionsmischung können mit Hilfe einer Spritze durch das Septum (S) kleine Proben entnommen werden, die umkondensiert und gaschromatographisch (s. S. 120) analysiert werden.

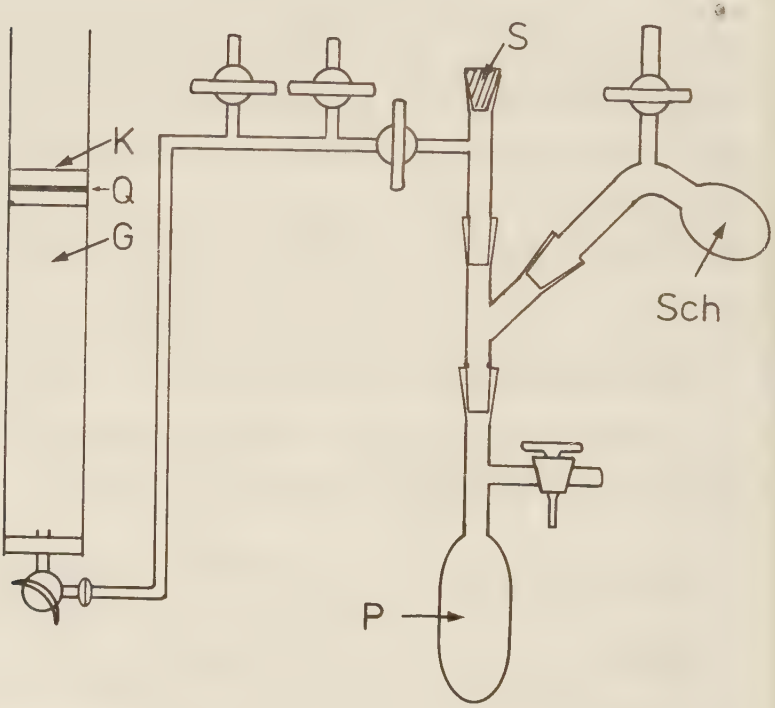


Abb. 17: Apparatur für Hydrierungen

Der Nachweis komplexgebundener Allylgruppen als Propen und Isobuten bei der thermischen Zersetzung in Suspension erfolgte durch Einwaage einer Substanzprobe und anschließende Zugabe eines n-Pentan-Standards in Form einer exakt eingewogenen n-C_5/Toluollösung sowie weiterem Toluol im geschlossenen System. Nach dem Erwärmen der Suspension wurde das entstandene Gas mitsamt Lösungsmittel und Standard umkondensiert und das Gewichtsverhältnis x = n-C_5/Propen (Isobuten) gaschromatographisch bestimmt. Bezugnehmend auf das Gewichtsverhältnis der (2-Methyl)allylgruppe zum Standard bei der Einwaage wurde das nach der Thermolyse gefundene Verhältnis x auf Prozent der Einwaage umgerechnet. Dieses Verfahren wurde angewendet, um bei der Einwaage kleiner Substanzmengen eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen. Der größte Fehler scheint der Wägefehler bei tiefen Temperaturen zu sein, denn mit steigender Probenmenge steigt auch die Menge des gefundenen Gases.

Bei den Thermolysen in fester Form wurde eine Substanzprobe in einem kleinen Probengefäß erwärmt und das entstehende Gas massenspektrometrisch untersucht.

Gaschromatographische Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Flüssigkeiten[84] in verschiedenen modifizierten kommerziellen Geräten mit H_2 oder N_2 als Trägergas und Flammenionisationsdetektoren. Für die Analysen von Propen und Isobuten fand eine 30-m-Säule OV1 H1457B Verwendung, für die Analysen der C_6-Kohlenwasserstoffe eine 125-m-Säule S/H 1334.

7.3. Spektroskopische Messungen

^{1}H-NMR-Spektren wurden bei 80 MHz und 400 MHz an den Geräten Bruker WP 80 FT und Bruker WH 400 FT gemessen.

^{31}P-NMR-Spektren wurden bei 32,4 MHz an dem Gerät Bruker WP 80 FT gemessen.

IR-Untersuchungen wurden an den Perkin-Elmer-Spektrometern 521 und 125 durchgeführt. Die Lagen der zitierten Absorptionsmaxima sind in cm^{-1} angegeben.

Raman-Spektren wurden bei tiefen Temperaturen in einer rotierenden Küvette an einem Coderg-T-800-Spektrometer aufgenommen. Es wurde ein Krypton-Laser verwendet, die Wellenlänge der Erregerlinie betrug 6471 Å.

Massenspektren wurden mit einem Varian-Spektrometer CH5 gemessen.

Die Zusammensetzung von Gasgemischen wurde durch Regressionsanalysen der mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen MS-Spektren ermittelt. Das Volumen des jeweils analysierten Gasgemisches war vorher bei Raumtemperatur bestimmt worden. Für die Berechnung von Äquivalentmengen wurde ein Molvolumen von 24 l bei RT zugrunde gelegt.

7.4. Röntgenstrukturanalyse von 12

7.4.1. Intensitätsmessungen

Die Abmessungen eines zur Messung geeigneten Kristalls von 12 betrugen etwa 0.26 x 0.16 x 0.02 mm^3. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem computergesteuerten CAD-4-Diffraktometer mit Szintillationszählrohr unter Verwendung von Molybdän-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator) durchgeführt.

Eine Hemisphäre der Reflexe (hkl, $\bar{h}$kl, h$\bar{k}$l, $\bar{h}\bar{k}$l) wurde mit der $\theta/2\theta$ -Technik ($1.0^\circ < \theta < 21.4^\circ$) gemessen. Dabei wurde die endgültige Meßzeit für jeden Reflex mit Hilfe eines schnellen, vorgeschalteten Scans (10°/min) bestimmt. Die Messung der Hintergrundintensität erfolgte bei jeder Messung durch Integration eines Viertels der jeweiligen Peakbreite zu beiden Seiten des Intensitätsmaximums. Für die Orientierungskontrolle des Kristalls und zur Überprüfung seiner Stabilität bei den Meßbedingungen wurden die Monitorreflexe 003, 42$\bar{2}$ und $\bar{3}\bar{3}$2 ausgewählt und nach 1200 Messungen bzw. 100 Minuten Meßzeit erneut vermessen. Die Intensitätsschwankungen betrugen weniger als 6.5 %.

Die Intensität dieser, wie auch aller anderen Reflexe wurde ermittelt nach I = P-(HG1 + HG2); die Standardabweichung der Messung nach $\sigma(I) = (P - 4(HG1 + HG2))^{1/2}$. Dabei bedeuten P die gemessene Peakintensität, HG1 und HG2 die gemessenen Hintergrundintensitäten beiderseits des Peaks.

Es wurden 9035 Reflexe gemessen, von denen 447 symmetrieäquivalent waren. Von den verbleibenden 8591 Reflexen wurden 4733,

die der Bedingung $I = 2\ \sigma(I)$ genügten, zur Strukturanalyse herangezogen. Jedem dieser Reflexe wurde die Standardabweichung $\sigma(|F_o|)$ zugeordnet mit $\sigma(|F_o|) = (\sigma^2(I) + (0.04I)^2)^{1/2} / 2\ F_o$. Die Intensitätsdaten wurden anschließend zu den Strukturfaktoren reduziert[85]. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu = 10.8\ cm^{-1}$).

Winkel-Messungen von 74 starken Reflexen ergaben 2θ-Werte ($3.4^o < \theta < 12.8^o$), aus denen durch Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die für die Strukturanalyse benötigten genauen Zelldaten ermittelt wurden.

7.4.2. Lösung der Struktur und Verfeinerung

Die ermittelte Symmetrie des Beugungsbildes zeigte, daß 12 in einer triklinen Raumgruppe kristallisiert. Die gefundenen Zelldaten sind mit dieser Annahme im Einklang. Da eine Intensitätsstatistik[86] für das Vorliegen eines Symmetriezentrums sprach, wurde zunächst $P\bar{1}$ als Raumgruppe angenommen und dieses später durch die Strukturanalyse bestätigt.

Die Positionen der Palladiumatome konnten der Patterson-Funktion entnommen werden, eine anschließende Fourier-Rechnung ergab die Positionen des Schwefelatoms, der Phosphoratome sowie einiger Kohlenstoffatome. Weitere Fourier-Rechnungen ergaben schließlich die Positionen der restlichen Kohlenstoffatome, wobei sich herausstellte, daß die asymmetrische Einheit neben einem Molekül 12 auch ein Molekül Lösungsmittel (THF) enthält.

Die Atomparameter wurden nach Block-Diagonal-Matrix-Verfahren[87] verfeinert, zunächst isotrop, später anisotrop. Der Grad der Übereinstimmung des durch die jeweilige Verfeinerung erhaltenen Modells mit den ermittelten Strukturfaktoren wird durch die R-Werte $R = \Sigma\Delta / \Sigma|F_o|$ und $R_w = \Sigma w\Delta^2 / \Sigma w|F_o|^2$ beschrieben ($\Delta = ||F_o| - |F_c||$, $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$ für Reflexe mit $I \geq \sigma(2I)$). Die bei der Verfeinerung minimisierte Funktion ist $\Sigma w \Delta^2$. Bei den Rechnungen wurden relativistische Hartree-Fock-Atomformfaktoren[88] verwendet; für Palladium und Schwefel wurden außerdem die reellen und imaginären Komponenten der anomalen Atomformfaktoren[89] in die Rechnung einbezogen.

Nach der isotropen Verfeinerung sämtlicher Schweratome betrug der R-Wert 0.071, nach der anisotropen Verfeinerung 0.055. Bei dem meso-Kohlenstoffatom einer Allylgruppe fiel in diesem Stadium eine ungewöhnlich hohe Temperaturbewegung etwa senkrecht zu der Ebene auf, welche durch die an die Allylgruppe koordinierten Palladiumatome und das Schwefelatom definiert wird. Dieser Effekt und die resultierende nahezu lineare Geometrie der Allylgruppe legten eine Fehlordnung des meso-Kohlenstoffatoms nahe. Diese Erscheinungen waren bei der anderen Allylgruppe nicht so ausgeprägt zu beobachten.

So wurde die anisotrope Verfeinerung ohne die beiden meso-Kohlenstoff-Atome wiederholt. Das resultierende Modell besaß den R-Wert 0.061. Eine anschließende Differenz-Fourier-Rechnung ergab bei der fehlgeordneten Allylgruppe zwei Restelektronendichtemaxima. Sowohl deren Abstände zu den beiden Kohlenstoffatomen als auch die ungefähren Bindungswinkel besaßen die für ein meso-Kohlenstoff-Atom erwarteten Werte. Bei der zweiten Allylgruppe konnte nur ein solches Maximum gefunden werden.

Anschließend wurde erneut anisotrop verfeinert, die beiden alternativen Positionen des fehlgeordneten Atoms wurden dabei mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 versehen und isotrop belassen. Der resultierende R-Wert betrug 0.055. Dann wurden die Positionen der Wasserstoffatome mit Ausnahme der Allylgruppen berechnet[85], fixiert und das gesamte Modell abschließend erneut anisotrop verfeinert. Dabei wurden sphärische Atomformfaktoren[90] für die Wasserstoffatome verwendet und das Atom des THF-Moleküls mit der größten Temperaturbewegung als Sauerstoffatom angenommen. Mit dem Endmodell errechnet sich der R-Wert zu 0.050.

a	= 15.145(2) Å
b	= 20.966(4) Å
c	= 14.117(2) Å
α	= 100.68(1)°
β	= 116.38(1)°
γ	= 69.94(1)°
V	= 3769.2 Å^3
Z	= 2
D_c	= 1.46 gcm^{-3}
μ(Mo, K_α)	= 10.76 cm^{-1}

Tabelle 4: Kristalldaten von 12

ATOM	X	Y	Z	U1,1	U2,2	U3,3	U1,2	U1,3	U2,3
P001	5176 (1)	1912 (1)	4303 (1)	40.	45.	51.	-9.	25.	3.
P002	4078 (1)	1852 (1)	5272 (1)	43.	41.	53.	-9.	26.	4.
P003	2142 (1)	3462 (1)	3339 (1)	42.	42.	41.	-9.	13.	2.
P004	3325 (1)	3893 (1)	5199 (1)	44.	48.	48.	-12.	15.	0.
P001	5978 (3)	2153 (2)	3459 (3)	42.	52.	51.	-14.	26.	1.
P002	2954 (3)	1818 (2)	5685 (3)	43.	46.	51.	-11.	23.	4.
P003	1241 (3)	2898 (2)	1917 (3)	47.	53.	50.	-13.	15.	-3.
P004	4340 (3)	4097 (2)	6900 (3)	44.	48.	44.	-13.	16.	-1.
S001	3783 (3)	2812 (1)	4424 (3)	43.	37.	49.	-5.	19.	1.
C001	6077 (13)	898 (8)	4710 (14)	86.	52.	98.	17.	57.	43.
C002	5863 (12)	856 (8)	5768 (14)	64.	49.	101.	10.	48.	23.
C006	2139 (13)	4839 (8)	5859 (12)	65.	61.	53.	19.	6.	3.
C003	991 (12)	4419 (7)	3161 (13)	61.	34.	85.	-11.	7.	-11.
C104	5136 (12)	2652 (7)	2270 (11)	65.	49.	44.	-9.	29.	2.
C111	5247 (14)	3123 (8)	1963 (13)	73.	68.	59.	-22.	18.	4.
C112	4777 (14)	3456 (9)	1033 (14)	106.	73.	78.	-17.	39.	23.
C113	3894 (14)	3267 (10)	384 (14)	85.	129.	62.	13.	37.	32.
C114	3614 (14)	2806 (11)	659 (15)	63.	140.	89.	-41.	18.	28.
C115	4234 (12)	2495 (9)	1620 (13)	55.	109.	66.	-34.	12.	31.
C120	6821 (11)	2675 (7)	4323 (11)	59.	48.	48.	-15.	15.	9.
C121	7768 (12)	2638 (8)	4305 (13)	62.	72.	91.	-35.	52.	-13.
C122	8337 (12)	3062 (8)	4987 (14)	56.	73.	110.	-40.	38.	-10.
C123	8030 (12)	3510 (8)	5685 (14)	62.	53.	88.	-19.	25.	-0.
C124	7104 (13)	3548 (8)	5721 (13)	82.	62.	69.	-16.	23.	-13.
C125	6518 (12)	3125 (8)	5057 (12)	66.	59.	53.	-13.	27.	0.
C131	6825 (10)	1467 (7)	2974 (12)	36.	61.	67.	-25.	26.	-16.
C131	6681 (12)	1363 (9)	1923 (13)	62.	89.	69.	-21.	34.	-28.
C132	7302 (14)	815 (10)	1586 (15)	89.	120.	82.	-29.	59.	-41.
C133	8125 (14)	351 (9)	2323 (16)	73.	76.	127.	-25.	57.	-27.
C134	8294 (13)	424 (9)	3390 (15)	60.	73.	113.	-7.	52.	3.
C135	7659 (12)	988 (9)	3711 (13)	57.	88.	71.	-8.	31.	-7.
C210	3602 (11)	1383 (7)	7156 (12)	44.	58.	68.	3.	27.	14.
C211	4342 (14)	1656 (10)	8015 (15)	90.	98.	83.	-45.	32.	-2.
C212	4809 (14)	1381 (9)	8992 (13)	96.	96.	54.	-31.	-2.	22.
C213	4678 (15)	817 (10)	9162 (14)	98.	110.	58.	-17.	27.	15.
C214	3990 (15)	534 (9)	8339 (15)	118.	83.	107.	-22.	54.	52.
C215	3425 (14)	823 (8)	7332 (14)	86.	66.	94.	-43.	37.	8.
C221	2059 (10)	2688 (7)	6150 (11)	33.	41.	62.	-12.	18.	-7.
C221	1822 (12)	2723 (7)	7042 (12)	71.	49.	73.	5.	48.	9.
C222	1085 (12)	3271 (8)	7155 (14)	59.	61.	105.	1.	57.	-7.
C223	562 (12)	3732 (8)	6401 (15)	46.	65.	128.	-14.	49.	-34.
C224	751 (12)	3647 (8)	5585 (15)	56.	62.	108.	-9.	30.	24.
C225	1504 (11)	3095 (8)	5390 (13)	46.	53.	79.	-7.	20.	18.
C230	2085 (10)	1320 (7)	5007 (11)	40.	54.	53.	-18.	17.	-4.
C231	2378 (12)	821 (8)	4345 (13)	60.	60.	74.	-20.	26.	-13.
C232	1716 (14)	434 (8)	3724 (14)	94.	45.	89.	-10.	29.	-19.
C233	778 (13)	574 (10)	3669 (16)	53.	109.	119.	-45.	28.	-35.
C234	492 (14)	1058 (11)	4283 (17)	59.	146.	134.	-49.	54.	-51.
C235	1108 (13)	1439 (10)	4961 (15)	63.	109.	108.	-48.	43.	-39.
C310	551 (12)	3747 (7)	705 (12)	71.	56.	55.	-18.	31.	-2.
C311	983 (14)	3775 (9)	526 (13)	93.	87.	55.	-20.	38.	7.
C312	544 (16)	4156 (10)	-349 (14)	117.	94.	75.	-34.	40.	-1.
C313	-381 (17)	4097 (9)	-1092 (14)	162.	67.	58.	7.	60.	15.
C314	-881 (15)	3696 (10)	-989 (14)	94.	98.	59.	1.	10.	8.
C315	-395 (14)	3330 (9)	-77 (13)	82.	88.	53.	-25.	16.	3.
C320	1975 (12)	2101 (8)	1537 (13)	57.	66.	64.	-21.	23.	-9.
C321	1890 (13)	1883 (9)	507 (14)	69.	68.	91.	-2.	25.	-1.
C322	2460 (16)	1274 (10)	241 (16)	100.	109.	95.	10.	38.	-55.
C323	3151 (16)	834 (10)	1002 (18)	95.	91.	131.	12.	44.	-55.
C324	3248 (14)	993 (8)	1998 (16)	77.	43.	113.	18.	13.	13.
C325	2671 (13)	1610 (8)	2283 (14)	77.	61.	86.	-2.	26.	9.
C330	223 (11)	2675 (8)	2023 (12)	51.	64.	52.	-22.	8.	3.
C331	25 (14)	2872 (10)	1646 (17)	76.	90.	132.	-26.	53.	-17.
C332	-888 (17)	1923 (12)	1694 (19)	109.	135.	154.	-77.	40.	3.
C333	-1433 (15)	2408 (12)	2094 (17)	79.	167.	118.	-48.	36.	24.
C334	-1256 (16)	3015 (12)	2478 (16)	94.	152.	103.	-43.	61.	-15.
C335	-395 (14)	3135 (9)	2448 (15)	97.	81.	90.	-41.	45.	-13.
C410	3628 (11)	4574 (7)	7704 (11)	41.	60.	46.	-24.	16.	-15.
C411	2822 (13)	4388 (8)	7641 (13)	71.	75.	73.	-32.	43.	-29.
C412	2248 (13)	4729 (9)	8206 (14)	55.	103.	89.	-18.	41.	5.
C413	2456 (14)	5279 (9)	8820 (14)	88.	91.	86.	-13.	58.	-24.
C414	3211 (17)	5497 (11)	8854 (18)	135.	133.	152.	-89.	104.	-100.
C415	3794 (14)	5143 (9)	8386 (16)	93.	94.	124.	-62.	72.	-52.
C420	5291 (11)	4596 (7)	7098 (11)	47.	65.	58.	-29.	18.	-7.
C421	4989 (12)	5047 (8)	6333 (12)	68.	82.	68.	-42.	25.	-12.
C422	5470 (13)	5455 (9)	6432 (13)	67.	87.	55.	-15.	14.	21.
C423	6352 (13)	5423 (9)	7323 (14)	66.	86.	88.	-27.	52.	-2.
C424	6666 (12)	4988 (9)	8092 (13)	43.	106.	65.	-33.	-2.	8.
C425	6090 (12)	4580 (9)	7981 (12)	65.	95.	52.	-47.	14.	6.
C431	5252 (11)	3359 (7)	7714 (11)	55.	58.	58.	-15.	18.	8.
C431	5753 (13)	2824 (9)	7245 (12)	71.	97.	49.	4.	13.	12.
C432	6496 (13)	2274 (9)	7925 (14)	62.	87.	81.	9.	33.	5.
C433	6713 (14)	2258 (9)	8886 (15)	88.	59.	94.	13.	16.	17.
C434	6259 (14)	2792 (9)	9359 (13)	106.	73.	47.	-6.	11.	19.
C435	5461 (13)	3323 (9)	8959 (13)	105.	51.	52.	3.	31.	-7.
C441	4794 (11)	1287 (12)	7041 (25)	199.	203.	439.	-99.	124.	-119.
CM02	9437 (05)	1399 (13)	6795 (33)	208.	95.	411.	-1.	284.	-78.
CM03	10064 (23)	1537 (17)	6946 (33)	294.	213.	376.	-76.	251.	64.
CM04	9941 (23)	1898 (21)	7715 (31)	129.	393.	312.	-132.	75.	-267.
CM05	9876 (27)	1935 (18)	7734 (29)	226.	238.	257.	-98.	171.	-144.
C005	1789 (13)	4699 (7)	3955 (15)	77.	22.	118.	22.	28.	21.
C006	5419 (22)	1008 (14)	5575 (22)	47.					
C334	5268 (28)	748 (15)	4914 (28)	88.					

Tabelle 5: Atomkoordination (·10000) und thermische Parameter (·1000)

8.1. trans-Hydridomercaptobis(tricyclohexylphosphan)palladium (7)

8.1.1. Darstellung

984 mg (1.56 mmol) Bis(tricyclohexylphosphan)palladium wurden bei RT in 25 ml Toluol gelöst. Dann wurde Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet, wobei sich deren Farbe von hellgelb nach tiefviolett änderte. Nach etwa 5 Minuten wurde der Gasstrom unterbrochen und das Reaktionsgemisch zwei Tage lang unter H_2S-Atmosphäre weitergerührt. Durch Einengen der Lösung erhält man ein orangegelbes Pulver, welches sich aus siedendem Ether umkristallisieren läßt. Nach der HV-Trocknung erhält man 7 als kristallines, schwach gelb gefärbtes Material.

Ausbeute: 790 mg (1.19 mmol) 7 (76 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_{36}H_{32}PdSP_2$ (701.35)	Ber.	C 61.65	H 9.77	Pd 15.17	S 4.57	P 8.83
	Gef.	C 61.04	H 9.16	Pd 15.76	S 4.81	P 9.18

8.1.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, RT)

2910 (s), 2840 (s), 2640 (w), 2555 (w), 1910 (m), 1440 (m) im Bereich unterhalb 1400 cm^{-1} sind eine Reihe mittlerer bis schwacher Absorptionsmaxima zu beobachten, die typisch für einen Tricyclohexylphosphan-Liganden sind.

^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, RT)

Es ist ein scharfes Signal bei δ = 44.1 ppm zu beobachten.

^{1}H-NMR-Spektrum

siehe Seite 10

8.2. Mercapto(η^3-allyl)palladiumverbindungen

8.2.1. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_x$ (8)

8.2.1.1. Darstellung

1.18 g (6.3 mmol) 3 wurden bei -78°C in 20 ml THF gelöst. Dann wurden 24.2 ml einer ebenfalls -78°C kalten 0.26 M H_2S/THF-Lösung (6.3 mmol) hinzupipettiert. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung sofort von hellgelb nach tiefrot. Die klare Lösung wurde bei -78°C aufbewahrt, und nach etwa 24 Stunden begann sich ein feinverteilter hellroter Niederschlag abzuscheiden. Nach einer Woche wurde die überstehende Lösung abgehebert, der Rückstand mehrfach mit -78°C kaltem Pentan gewaschen und anschließend für 3 Tage bei -78°C am HV getrocknet. Das Produkt fiel als hellrotes Pulver an.

Ausbeute: 0.97 g (5.4 mmol) 8 (86 % d.Th.)

Elementaranalyse

C_3H_6PdS (180.55)	Ber.	C 19.96	H 3.35	Pd 58.93	S 17.76
	Gef.	C 19.91	H 3.35	Pd 58.88	S 17.91

Zersetzungstemperatur: ca. -50°C

8.2.1.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, ca. -70°C)

3050 (w), 2940 (w), 2840 (w), 1820 (w), 1490 (br, w), 1445 (br, m) 1375 (m), 1215 (m), 1195 (m), 1055 (m), 1005 (m), 980 (br, sh), 900 (br, s), 560 (br, m)

Thermolyse

in fester Form:

Bedingungen	24 Stunden bei RT
Einwaage	105 mg 8 (0.58 mmol)
gefunden	3.9 ml (0.16 mmol) Propen (28 % d.Th.)

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei RT in ca. 21 ml Toluol
Einwaage	138 mg 8; 80.4 mg n-Pentan, x = 0.58
gefunden	0.093 % Propen, 0.514 % n-Pentan, x = 0.18 (31 % d.E.)

Elementaranalyse	Pd	S	H	C
des Rückstandes	78.11	13.76	0.99	6.59 (25 % d.Th.)

Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen 56 % d.Th.

8.2.2. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_x$ (8a)

8.2.2.1. Darstellung

Ansatz: 6.44 g (29.7 mmol) 3a in 100 ml Ether
153.5 ml 0.19 M H_2S/Ether-Lösung (29.2 mmol)

Durchführung: wie auf Seite 101 für 8 beschrieben. Das Produkt fiel ebenfalls als hellrotes Pulver an.

Ausbeute: 3.1 g (15.9 mmol) 8a (53.5 % d.Th.)

Elementaranalyse

C_4H_8PdS (194.57)	Ber.	C 24.69	H 4.14	Pd 54.68	S 16.48
	Gef.	C 24.58	H 4.05	Pd 54.64	S 16.81

Zersetzungstemperatur: ca. -50°C

8.2.2.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, ca. -80°C)

3040 (w), 2950 (m), 2890 (m), 1645 (w), 1475 (w), 1420 (br, m), 1375 (s), 1340 (w), 1330 (w), 1110 (w), 1030 (w), 1015 (s), 925 (br, m), 825 (s), 760 (w), 560 (m), 420 (m)

Thermolyse

in fester Form:

Bedingungen	24 Stunden bei RT
Einwaage	259 mg 8a (1.1 mmol)
gefunden	7.5 ml (0.3 mmol) Isobuten (28 % d.Th.)

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei RT in ca. 18 ml Toluol
Einwaage	238 mg 8a; 95.8 mg n-Pentan, x = 0.72
gefunden	0.119 % Isobuten, 0.477 % n-Pentan, x = 0.25 (35 % d.Th.)

Elementaranalyse	Pd	S	H	C
des Rückstandes	74.21	12.26	1.59	10.76 (32 % d.Th.)

Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen 67 % d.Th.

8.2.3. Di(μ-mercapto)-bis(η^3-allyl)dipalladium (9)

8.2.3.1. Darstellung

Zu einer Lösung von 10.50 g (49.4 mmol) 4 in 1000 ml Ether wurden bei -78°C 275 ml einer 0.18 M H_2S/Ether-Lösung (49.5 mmol) gegeben.

Nach zweiwöchigem Stehenlassen bei -78°C hatte sich das Produkt in Form heller Kristalle an der Wand des Kolbens abgeschieden. Die überstehende Lösung wurde abgehebert, der verbleibende Rückstand mehrfach mit -78°C kaltem Pentan gewaschen und anschließend für 2 Tage bei -78°C am HV getrocknet. Man erhielt das Produkt als gelbbraune Kristalle.

Ausbeute: 7.4 g (20.5 mmol) 9 (83 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{12}Pd_2S_2$ (361.09) Ber. C 19.96 H 3.35 Pd 58.93 S 17.76

Gef. C 20.09 H 3.19 Pd 58.91 S 17.73

Zersetzungstemperatur: ca. -55°C

8.2.3.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, ca. -80°C)

3040 (w), 2970 (w), 2490 (w), 1830 (br, m), 1500 (br, w), 1445 (m), 1375 (s), 1220 (m), 1190 (m), 1000 (s), 930 (s), 540 (s)

Ramanspektrum (in Substanz)

siehe Seite 21

^{1}H-NMR-Spektrum (d_8-THF, -50°C)

siehe Seite 18

Thermolyse

in fester Form:

Bedingungen	24 Stunden bei RT, anschließend mit einem Bunsenbrenner erwärmt
Einwaage	51 mg 9 (0.14 mmol)
gefunden	5.1 ml (0.21 mmol) Propen (76 % d.Th.)

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei RT in ca. 22 ml Toluol			
Einwaage	222 mg 9; 63.2 mg n-Pentan, x = 0.82			
gefunden	0.094 % Propen, 0.282 % n-Pentan, x = 0.33 (41 % d.Th.)			
Elementaranalyse des Rückstandes	Pd	S	H	C
	76.24	15.78	0.99	6.16 (24 % d.Th.)

Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen 65 % d.Th.

8.2.4. Di(μ-mercapto)-bis(η^3-2-methylallyl)dipalladium (9a)

8.2.4.1. Darstellung

Ansatz: 9.79 g (43.2 mmol) 4a in 1500 ml Ether
180 ml 0.24 M H_2S/Ether-Lösung (43.2 mmol)

Durchführung: wie auf Seite 103 für 9 beschrieben, die sich abscheidenden Kriställchen sind jedoch braun gefärbt.

Ausbeute: 6.4 g (16.5 mmol) 9a (76 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_8H_{16}Pd_2S_2$ (389,14)	Ber.	C 24.69	H 4.14	Pd 54.68	S 16.48
	Gef.	C 24.73	H 4.08	Pd 54.66	S 16.46

Zersetzungstemperatur: ca. -45°C

8.2.4.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, -78°C)

3040 (w), 2950 (w), 2890 (w), 2500 (w), 1820 (br, w), 1420 (br, m), 1370 (m), 1340 (w), 1325 (w), 1105 (w), 1015 (m), 920 (m), 825 (s), 580 (s), 550 (s)

Ramanspektrum (in Substanz, -50°C)

siehe Seite 21

Thermolyse

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei RT in ca. 30 ml Toluol			
Einwaage	390 mg 9a; 144 mg n-Pentan, x = 0.78			
gefunden	0.232 % Isobuten, 0.498 % n-Pentan, x = 0.47 (60 % d.Th.)			
Elementaranalyse	Pd	S	H	C
des Rückstandes	76.08	15.86	1.02	6.70 (20 % d.Th.)
Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen	80 % d.Th.			

8.3. Thio(η^3-allyl)palladiumverbindungen

8.3.1. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd_2S]_2$ (10)

8.3.1.1. Darstellung

10.16 g (46.9 mmol) 3a wurden bei -78°C in 600 ml THF gelöst. Dann wurden 73.1 ml einer -78°C kalten 0.32 M H_2S/THF-Lösung (23.4 mmol) hinzupipettiert. Dabei färbte sich die ursprünglich hellgelbe Lösung sofort nach tiefviolett. Es wurde für einen Tag bei -78°C und für weitere 2 Tage bei -15°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im ÖV abkondensiert, der Rückstand bei Raumtemperatur in Toluol aufgenommen und filtriert. Anschließend wurde das Filtrat zur Trockne eingeengt und der Rückstand 4 Tage lang am HV bei -15°C getrocknet. Das Produkt fiel als dunkelviolettes Pulver an.

Ausbeute: 6.0 g (8.4 mmol) 10 (72.1 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_{16}H_{28}Pd_4S_2$ (710.13)	Ber.	C 27.06	H 3.97	Pd 59.93	S 9.05
	Gef.	C 27.10	H 4.03	Pd 59.85	S 8.92

8.3.1.2. Charakterisierung

Infrarotspektrum (KBr, RT)

3050 (w), 2960 (br, w), 2900 (m), 1475 (w), 1420 (m), 1375 (m), 1330 (w), 1015 (m), 885 (w), 830 (s), 750 (w), 725 (w), 690 (w), 555 (m)

^{1}H-NMR-Spektrum (d_6-Benzol, RT)

siehe Seite 28

Molekulargewichtsbestimmung

Die Bestimmung wurde in einem zylindrischen Gefäß mit Rührmagneten und Beckmannthermometer durchgeführt. Durch langsames Abkühlen wurde zunächst der Erstarrungspunkt einer abgewogenen Menge Benzol (B) bestimmt. Dann wurde eine bestimmte Menge (S) 10 zugewogen und erneut der Erstarrungspunkt bestimmt. Aus der Temperaturdifferenz (ΔT) ergab sich das Molekulargewicht nach:

$$MG = \frac{5.07 \cdot 1000 \cdot S}{B \cdot \Delta T}$$

Dabei ergaben sich folgende Werte:

I) B = 8691.7 mg, S = 582.6 mg, $\Delta T = 0.44^{\circ}$, MG = 772 mg/mmol

II) B = 8975.2 mg, S = 288.9 mg, $\Delta T = 0.22^{\circ}$, MG = 742 mg/mmol

Die Bestimmungen deuten auf eine dimere Struktur der Verbindung hin (MG = 710).

Thermolyse

in fester Form:

Bedingungen	bei RT nach 4, 7 und 20 Tagen Gasproben entnommen
Einwaage	706 mg 10 (0.99 mmol)
gefunden	2.3 ml (0.10 mmol) Isobuten (2.4 % d.Th.)
	1.3 ml (0.06 mmol) Isobuten (1.4 % d.Th.)
	4.6 ml (0.19 mmol) Isobuten (4.8 % d.Th.)

Der schwarze Rückstand wurde in etwa 5 ml Toluol aufgenommen, filtriert, die resultierende violette Lösung zur Trockne eingeengt und am HV getrocknet.
Elementaranalyse: Pd 57.26 S 7.77 C 30.80 H 4.13

8.3.1.3. Umsetzung mit CO

220 mg (0.31 mmol) 10 wurden bei 0°C in ca. 3 ml Toluol suspendiert und 12 Stunden unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Es wurden 19 ml (0.79 mmol) CO aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und gaschromatographisch untersucht. Mit Ausnahme von Spuren einer Thioverbindung lag nur Dimethallyl im Kondensat vor. Es wurden 216 mg eines schwarzen Rückstandes isoliert, der im Infrarotspektrum bei 1600-1750 cm^{-1} mehrere Absorptionsbanden zeigte.
Elementaranalyse: Pd 66.54 S 9.44, C 18.30 H 2.53

8.3.1.4. Umsetzung mit H_2

316 mg (0.45 mmol) 10 wurden in ca. 20 ml Toluol 2 Tage lang bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt und

anschließend die Gase bei 10-20 Torr aufgefangen. Die Gasanalyse ergab 2.5 ml (0.10 mmol) Isobuten (5.8 % d.Th.) und 1.1 ml (0.05 mmol) Isobutan (2.6 % d.Th.). Es wurden 253 mg eines schwarzen Rückstandes isoliert.

Elementaranalyse: Pd 73.04 S 11.15 C 12.27 H 2.40

8.3.1.5. Reaktion mit Triphenylphosphan

Zu einer Lösung von 316 mg (0.45 mmol) 10 in ca. 30 ml Toluol wurde unter Rühren bei -30°C eine Toluollösung von 490 mg (1.87 mmol) Triphenylphosphan getropft. Nach zwei Tagen hatte sich ein hellgelber Niederschlag abgeschieden, der bei -30°C isoliert und am HV getrocknet wurde.

Ausbeute: 414 mg (0.46 mmol) $Pd(PPh)_3$ (74.3 % d.Th. bez. auf PPh_3)

Elementaranalyse

$C_{54}H_{45}P_3Pd$ (893.28) Ber. C 72.61 H 5.08 Pd 11.91 P 9.80

Gef. C 73.41 H 5.54 Pd 11.15 P 9.84

^{31}P-NMR-Spektrum (d_6-Benzol, RT)

ein scharfes Signal bei δ = 17.2 ppm

^{1}H-NMR-Spektrum (d_6-Benzol, RT)

breite Signale im Bereich für aromatische Protonen (7.0 - 7.9 ppm)

Infrarot-Spektrum

3050 (m), 1580 (m), 1470 (s), 1430 (s), 1320 (w), 1300 (w), 1180 (w), 1150 (w), 1090 (m), 1080 (m), 1065 (w), 1025 (m), 995 (w), 905 (br, w), 845 (br, w), 740 (s), 695 (s), 530 (w), 500 (s)

Raman-Spektrum

1590 (m), 1585 (w), 1440 (w), 1325 (w) 1190 (w), 1170 (w), 1100 (m), 1030 (m), 1000 (s), 700 (w), 540 (m), 260 (m)

MS-Analyse

Die Verbindung zersetzt sich unter den Meßbedingungen. Als Hauptfragmente konnten Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid identifiziert werden.

8.3.2. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd_2S]_x$ (11)

8.3.2.1. Darstellung

8.3.2.1.1. aus 3 und Schwefel

Zu einer Lösung von 51 mg (1.6 mmol) Schwefel in Toluol wurde eine toluolische Lösung von 583 mg (3.1 mmol) 3 gegeben. Die anfangs hellgelbe klare Lösung färbte sich langsam intensiver und war nach einer Stunde tiefrot. Es setzte sich ein rotvioletter Niederschlag ab, der nach 12 Stunden isoliert, gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 192 mg (0.6 mmol) 11 (38.0 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{10}Pd_2S$ (327.01)	Ber.	C 22.04	H 3.08	Pd 65.07	S 9.81
	Gef.	C 21.96	H 3.06	Pd 65.24	S 9.82

8.3.2.1.2. aus 9 und 3

273 mg (0.8 mmol) 9 wurden bei -78°C in 50 ml THF gelöst. Dann wurde eine -78°C kalte Lösung von 286 mg (1.5 mmol) 3 in 20 ml THF zugesetzt. Es war eine sofortige Farbänderung von Hellorangefarben

nach Dunkelrot zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde einen Tag bei -78°C belassen und dann zwei Tage lang bei -25°C gerührt. Es trat ein rotvioletter Niederschlag auf, den man nach dem Einengen absitzen ließ. Anschließend wurde die überstehende Lösung mit einem ausgezogenen Heber entfernt und der Rückstand mehrfach mit -78°C kaltem THF und Pentan gewaschen. Das Produkt wurde 2 Tage lang bei -25°C am HV getrocknet und als tiefviolettes Pulver isoliert.

Ausbeute: 253 mg (0.7 mmol) 11 (51.2 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{10}Pd_2S$ (327.01)	Ber.	C 22.04	H 3.08	Pd 65.07	S 9.81
	Gef.	C 21.99	H 2.72	Pd 65.22	S 9.95

8.3.2.1.3. aus 9 und 4

Ansatz: 443 mg (1.2 mmol) 9 in 80 ml THF
540 mg (2.5 mmol) 4 in 25 ml THF

Durchführung: wie auf Seite 110 beschrieben

Ausbeute: 385 mg (1.2 mmol) 11 (48 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{10}Pd_2S$ (327.01)	Ber.	C 22.04	H 3.08	Pd 65.07	S 9.81
	Gef.	C 22.10	H 3.08	Pd 65.03	S 9.84

Infrarot-Spektrum (KBr, RT)

3050 (m), 3010 (w), 2990 (w), 2960 (w), 1495 (m), 1455 (m), 1380 (s), 1220 (w), 1195 (m), 1060 (m), 1005 (s), 975 (w), 905 (s), 740 (w), 490 (s)

Die Spektren von Proben von 11, welche nach 8.3.2.1. oder Lit.[3] dargestellt wurden, erwiesen sich als identisch.

8.3.3. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (13)

8.3.3.1. Darstellung

Ansatz: 1.28 g (3.5 mmol) 9 in 200 ml THF

1.00 g (7.1 mmol) 1 in 40 ml THF

Durchführung: wie auf Seite 110 für 11 beschrieben. Das Produkt wurde ebenfalls als tiefvioletter mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 733 mg (2.6 mmol) 13 (37.0 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{10}NiPdS$ (279.32) Ber. C 25.80 H 3.61 Ni 21.02 Pd 38.09 S 11.48

Gef. C 25.73 H 3.74 Ni 20.92 Pd 38.14 S 11.29

8.3.3.2. Charakterisierung

Infrarot-Spektrum (KBr)

3030 (w), 2950 (w), 1480 (m), 1460 (w), 1445 (m), 1365 (s), 1215 (w), 1185 (m), 1050 (s), 1005 (s), 875 (br, m), 490 (s)

8.3.4. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$ (14)

8.3.4.1. Darstellung

570 mg (1.6 mmol) 9 wurden in 120 ml THF bei -78°C gelöst. Anschließend wurden 904 mg (3.26 mmol) festes 5 zugegeben und 12 Stunden bei -78°C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz auf -30°C gebracht und für 2 Wochen bei dieser Temperatur belassen. Erst bei -30°C konnte eine langsame Farbintensivierung nach Rotbraun festgestellt werden. Dann wurde die überstehende

Lösung abgehebert, der verbleibende Rückstand mit -78°C kaltem THF und Pentan mehrfach gewaschen und bei -20°C zwei Tage am HV getrocknet.

Ausbeute: 541 mg (1.3 mmol) 14 (41.2 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_6H_{10}PdPtS$ (415.70) Ber. C 17.34 H 2.42 Pd 25.60 Pt 46.93 S 7.71

Gef. C 17.31 H 2.23 Pd 25.59 Pt 47.18 S 7.53

8.3.4.2. Charakterisierung

Infrarot-Spektrum

3040 (m), 2960 (m), 1490 (w), 1440 (w), 1370 (m), 1250 (w), 1175 (Br, m), 1055 (m), 1030 (w), 1000 (s), 975 (w), 900 (br, s), 785 (br, w), 590 (s), 485 (s)

8.3.5. Reaktion von 9 mit Butyllithium zu 15

Bei -78°C wurden 2.74 g (7.6 mmol) 9 in ca. 30 ml THF suspendiert. Dann wurden mit einer Pipette 6.75 ml einer 2,3 molaren Butyllithium/THF-Lösung hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei -30°C 48 Stunden lang gerührt. Man erhielt eine braunschwarze Suspension, die bei -30°C über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert wurde. Der Niederschlag wurde wiederholt mit -30°C kaltem THF gewaschen und 3 Tage lang am HV bei -78°C getrocknet. Man erhielt 15 als hellgelbes, luftempfindliches Pulver, welches kurze Zeit raumtemperaturstabil ist.

Ausbeute: 655 mg (0.8 mmol) 15 (15.3 % d.Th.)

Elementaranalyse

$Pd_3S_3Li_3C_{25}H_{47}O_4$ (847.86)

Ber. C 35.42 H 5.59 O 7.55 Li 2.47 Pd 37.65 S 11.35

Gef. C 38.71 H 6.31 O (5.77) Li 2.62 Pd 38.71 S 11.48

Infrarot-Spektrum (KBr, ca. -50°C)

3060 (w), 2950 (m), 2860 (m), 1590 (w), 1485 (w), 1450 (m), 1375 (w), 1345 (w), 1290 (w), 1215 (w), 1190 (m), 1170 (w), 1060 (w, sh), 1040 (s), 1005 (m), 905 (m, sh), 880 (m), 760 (w), 630 (w), 585 (w), 500 (s)

^{1}H-NMR-Spektrum

siehe Seite 46

8.3.6. Reaktion von 9a mit Butyllithium zu 15a

Ansatz: 1.85 g (4.8 mmol) 9a

Durchführung: wie auf Seite 113 für 15 angegeben

Ausbeute: 445 mg (0.5 mmol) 15a (15.6 % d.Th.)

Elementaranalyse

$Pd_3S_3Li_3C_{28}H_{53}O_4$ (889.94)

Ber. C 37.79 H 6.00 O 7.19 Li 2.34 Pd 35.82 S 10.81

Gef. C 36.89 H 4.48 O (4.26) Li 2.54 Pd 39.89 S 11.94

Infrarot-Spektrum (KBr, ca. -60°C)

3040 (m), 2960 (m), 2875 (m), 1460 (w), 1425 (m), 1370 (s), 1320 (m), 1235 (m), 1160 (m), 1035 (s), 1015 (m), 900 (w, sh), 875 (m), 825 (s), 550 (s)

^{1}H-NMR-Spektrum

siehe Seite 48

8.3.7. Umsetzung von 15 mit TBAP zu 16

431 mg (0.5 mmol) 15 wurden bei -30°C in etwa 100 ml THF gelöst. Dann wurden 3.75 ml einer 0.28 molaren TBAP/THF-Lösung (1.6 mmol) zupipettiert. Nach etwa einer Stunde hatten sich in der roten Lösung hellgelbe Kristallplättchen von 16 abgeschieden, die sich auch bei Raumtemperatur nicht wieder in THF lösten. Sie wurden von dem Rest der Reaktionsmischung mit Hilfe eines zur Spitze ausgezogenen Hebers abgetrennt, mehrfach mit THF gewaschen und im HV bei RT getrocknet. Die Verbindung 16 ist raumtemperaturstabil.
Ausbeute: 169 mg (0.23 mmol) 16 (44.4 % d.Th.)
Elementaranalyse

$Pd_3S_2NC_{25}H_{51}$ (749.01) Ber. C 40.09 H 6.86 Ni 1.87 S 8.56 Pd 42.62
Gef. C 40.40 H 6.21 Ni 1.82 S 8.75 Pd 42.78

Infrarot-Spektrum (KBr, RT)
3050 (s), 3000-2840 (s, br), 1485 (m), 1470-1430 (s, br), 1375 (m), 1355 (w), 1275 (w), 1235 (w), 1210 (m), 1190 (s), 1155 (s), 1085 (w), 1060 (m), 1030 (w), 1000 (s), 970 (w), 920 (w), 865 (s), 835 (w, sh), 795 (w), 735 (m), 495 (s)

^{1}H-NMR-Spektrum
siehe Seite 51

8.4. Umsetzung von 2 mit H_2S

693 mg (4.20 mmol) 2 wurden bei -78°C in Ether gelöst und anschließend eine Lösung von 75 ml einer 0.15 molaren H_2S/Ether-Lösung (11.3 mmol) hinzugegeben. Auch nach Erwärmen der Probe auf

-30°C war keine Farbänderung zu beobachten. Die Lösung wurde bei -20°C eingedampft und der resultierende Rückstand gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 660 mg 2 (93.2 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_8H_{10}Ni$ (164.88) Ber. C 58.28 H 6.11 Ni 35.61

Gef. C 58.59 H 5.59 Ni 35.76

^{1}H-NMR-Spektrum (d_8-THF, -20°C)

Signale bei δ = 1.30 (d), 2.74 (d), 5.30 (s), 5.31 (tr, tr)

8.5. Mercapto(η^3-allyl)platinverbindungen

8.5.1. $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSH]_x$ (17)

8.5.1.1. Darstellung

2.04 g (6.8 mmol) 6 wurden bei -30°C in ca. 50 ml Ether gelöst. Dann wurden 38 ml einer -78°C kalten 0.18 M H_2S/Ether-Lösung (6.8 mmol) hinzupipettiert. Es trat sofort eine Trübung der Lösung auf. Das Gefäß wurde zwei Tage bei -30°C gehalten, anschliessend wurde die überstehende Lösung abgehebert und der verbleibende Rückstand mehrfach mit -30°C kaltem Pentan gewaschen. Nach HV-Trocknung (2 Tage, -30°C) erhielt man 17 als gelborangefarbenes Pulver.

Ausbeute: 1.40 g (5.2 mmol) 17 (77 % d.Th.)

Elementaranalyse

C_3H_6PtS (269.24) Ber. C 13.38 H 2.25 Pt 72.46 S 11.91

Gef. C 13.52 H 1.88 Pt 72.68 S 11.84

8.5.1.2. Charakterisierung

Infrarot-Spektrum (KBr, ca. -80°C)

3030 (w), 2960 (w), 2200 (br, w), 1470 (w), 1440 (m), 1370 (m), 1205 (w), 1170 (m), 1145 (w), 1105 (m), 1030 (w), 1000 (s), 935 (s), 905 (sh), 775 (br, w), 540 (s)

Thermolyse

in fester Form:

Bedingungen	7 Tage bei RT in ca. 13 ml Toluol
Einwaage	250 mg 17 (0.93 mmol)
gefunden	2.0 ml (0.08 mmol) Propen (9 % d.Th.)

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei 50°C
Einwaage	257 mg 17; 68.7 mg n-Pentan, x = 0.58
gefunden	0.036 % Propen, 0.218 % n-Pentan, x = 0.16 (28 % d.Th.)

Elementaranalyse	Pt	S	H	C
des Rückstandes	80.30	9.88	1.53	8.21 (55 % d.Th.)

Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen 83 % d.Th.

Umsetzung mit Pyridin

Zu 302 mg (1.1 mmol) 17 werden bei RT ca. 3 ml Pyridin gegeben. Die in anderen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung geht sofort in Lösung, und nach etwa einer halben Stunde scheidet sich ein

hellroter, raumtemperaturstabiler Niederschlag ab. Nach der HV-Trocknung über Nacht bei -30°C wird das Produkt als hellrotes Pulver gewonnen.

Ausbeute: 230 mg

Elementaranalyse

C_8H_4PtSN (348.34)	Ber.	C 27.58	H 3.18	Pt 56.01	N 4.02	S 9.20
	Gef.	C 27.95	H 2.28	Pt 56.47	N 4.01	S 9.21

8.5.2. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$ (17a)

8.5.2.1. Darstellung

2.29 g (7.2 mmol) 6a wurden bei -30°C in ca. 70 ml Ether gelöst und anschließend 46 ml einer 0.16 M H_2S/Ether-Lösung hinzupipettiert. Die Temperatur wurde auf 0°C erhöht. Nach drei Tagen hatte sich wenig bräunlicher Niederschlag abgesetzt. Es wurde abfiltriert, das klare Filtrat zur Trockne eingeengt und mehrfach mit Pentan gewaschen. Nach der Trocknung am HV bei 0°C erhielt man das Produkt als gelborangefarbenes Pulver.

Ausbeute: 1.65 g (5.8 mmol) 17a (81 % d.Th.)

Elementaranalyse

C_4H_8PtS (283.26)	Ber.	C 16.96	H 2.85	Pt 68.87	S 11.32
	Gef.	C 17.11	H 2.46	Pt 69.02	S 11.26

8.5.2.2. Charakterisierung

Infrarot-Spektrum (KBr, ca. -50°C)

3030 (m), 2970 (m), 2940 (m), 2890 (m), 1455 (w), 1425 (m), 1415 (sh), 1370 (s), 1320 (w), 1030 (s), 1015 (s), 935 (br, m), 905 (br, w), 830 (s), 575 (m)

Molekulargewichtsbestimmung

Durchführung siehe Seite 107

B = 7207 mg, S = 447 mg, $\Delta T = 0.19^{o}$, MG = 1655 mg/mol

Im Falle von x = 6 besäße $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$ das Molekulargewicht 1699.

Thermolyse

in Suspension:

Bedingungen	24 Stunden bei 50^{o}C in ca. 10 ml Toluol			
Einwaage	191 mg 17a; 47.8 mg n-Pentan, x = 0.79			
gefunden	0.086 % Isobuten, 0.213 % n-Pentan, x = 0.40 (51 % d.Th.)			
Elementaranalyse	Pt	S	H	C
des Rückstandes	80.25	9.79	1.60	8.12 (41 % d.Th.)
Gesamtbilanz an Kohlenwasserstoffen	92 % d.Th.			

8.6. Thio(η^3-allyl)platinverbindungen

8.6.1. $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt_2S]_x$ (19)

8.6.1.1. Darstellung

Zu einer Lösung von 4.75 g (15.6 mmol) 5a in 80 ml THF wurden bei -30^{o}C 28.8 ml einer 0.27 M H_2S/THF-Lösung gegeben. Es wurde bei -30^{o}C 2 Tage gerührt und anschließend zwei weitere Tage bei Raumtemperatur. Die rotbraune Lösung wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand 4 Tage lang bei Raumtemperatur im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.0 g (1.9 mmol) 19 (24 % d.Th.)

Elementaranalyse

$C_8H_{14}Pt_2S$ (532.44) Ber. C 18.05 H 2.65 Pt 73.28 S 6.02

Gef. C 18.12 H 2.79 Pt 73.01 S 6.01

8.6.1.2. Charakterisierung

Infrarot-Spektrum

3050 (m), 2950 (w), 2900 (w), 1455 (w), 1425 (br, m), 1370 (s), 1320 (w), 1015 (s), 830 (s), 570 (br, m)

9. Versuche zur katalytischen Hydrierung

9.1. Umsetzungen mit 10 als Katalysator

Alle Reaktionen wurden in der auf Seite 91 beschriebenen Apparatur in 5 ml Toluol durchgeführt. Nach Reaktionsende wurden die Kohlenwasserstoffe abkondensiert und deren Zusammensetzung gaschromatographisch analysiert. Die Produktzusammensetzung ist in Flächenprozent angegeben.

9.1.1. Hexen-(1)	5 ml ≙ 40.0 mmol	
Katalysator	190 mg 10 ≙ 1.1 mg-Atom Pd	
Reaktionsdauer	21 Stunden	
Wasserstoffaufnahme	163 ml	
Produktzusammensetzung	Hexen-(1)	0.8 %
	cis-Hexen-(2)	12.6 %
	trans-Hexen-(2)	49.8 %
	cis-Hexen-(3)	2.2 %
	trans-Hexen-(3)	16.8 %

9.1.2. COD-(1,3)	4.33 g ≙ 40.8 mmol	
Katalysator	165 mg $\underline{\underline{10}}$ ≙ 0.93 mg-Atom Pd	
Reaktionsdauer	144 Stunden	
Wasserstoffaufnahme	538 ml	
Produktzusammensetzung	Cyclooctadien-(1,3)	42.2 %
	Cycloocten	57.3 %
	Cyclooctan	0.5 %

9.1.3. Tolan	3.76 g ≙ 20.6 mmol	
Katalysator	66 mg $\underline{\underline{10}}$ ≙ 0.37 mg-Atom Pd	
Reaktionsdauer	122 Stunden	
Wasserstoffaufnahme	514 ml	
Produktzusammensetzung	Tolan	6.9 %
	cis-Stilben	47.2 %
	trans-Stilben	22.9 %
	Dibenzyl	23.0 %

9.1.4. Hexin-(3)	5 ml ≙ 44 mmol	
Katalysator	151 mg $\underline{\underline{10}}$ ≙ 0.85 mg-Atom Pd	
Reaktionsdauer	24 Stunden	
Wasserstoffaufnahme	1256 ml	
Produktzusammensetzung	cis-Hexen-(3)	3.4 %
	trans-Hexen-(3)	35.6 %
	cis-Hexen-(2)	8.8 %
	trans-Hexen-(2)	42.4 %
	Hexen-(1)	0.4 %
	n-Hexan	9.4 %

9.2. Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Hydrierung von Hexin-(3)

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie auf Seite 91 beschrieben. Außerdem wurden dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen Proben von jeweils 0.5 ml entnommen und gaschromatographisch untersucht. Es wurde jeweils mit 5 ml Toluol und 5 ml (44 mmol) Hexin-(3) gearbeitet. Die Produktzusammensetzung ist in Flächenprozent angegeben.

9.2.1. mit 10 als Katalysator

Katalysator	157 mg 10 ≙ 0.88 mg-Atom Pd
Reaktionsdauer	22 Stunden
Wasserstoffaufnahme	1033 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	1	2	3	4	5	6	22
Hexin-(3)	82.3	53.7	23.2	4.0	-	-	-
cis-Hexen-(3)	16.3	41.9	68.8	75.5	35.4	9.4	2.1
trans-Hexen-(3)	0.9	3.1	4.8	12.1	34.4	39.7	16.9
cis-Hexen-(2)	0.1	0.4	1.0	2.4	7.6	10.9	12.9
trans-Hexen-(2)	0.2	0.6	1.7	4.9	20.5	36.6	49.2
Hexen-(1)	-	-	0.1	0.1	0.4	0.6	0.8
n-Hexan	0.1	0.3	0.5	0.9	1.9	2.9	18.1

9.2.2. mit 11 als Katalysator

Katalysator	170 mg 11 ≙ 1.04 mg-Atom Pd
Reaktionsdauer	26 Stunden
Wasserstoffaufnahme	1118 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	1	6	9	13	25	27
Hexin-(3)	98.9	83.4	60.3	30.2	0.5	0.2
cis-Hexen-(3)	1.0	15.1	36.6	62.1	57.3	52.0
trans-Hexen-(3)	0.1	1.0	2.0	4.9	24.1	26.5
cis-Hexen-(2)	-	0.1	0.4	0.9	5.3	6.1
trans-Hexen-(2)	-	0.2	0.6	1.5	11.1	13.4
Hexen-(1)	-	-	-	0.1	0.2	0.3
n-Hexan	-	0.1	0.2	0.4	1.4	1.5

9.2.3. mit 19 als Katalysator

Katalysator	214 mg 19 ≙ 0.80 mg-Atom Pt
Reaktionsdauer	24 Stunden
Wasserstoffaufnahme	1680 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	0.75	2.5	4	4.75	5.5	7	24
Hexin-(3)	90.7	54.0	20.6	8.3	-	-	-
cis-Hexen-(3)	6.8	33.4	55.1	60.8	39.3	0.3	-
trans-Hexen-(3)	0.8	4.0	6.8	7.8	8.2	0.1	-
cis-Hexen-(2)	0.1	0.4	0.7	0.8	1.3	-	-
trans-Hexen-(2)	0.1	0.7	1.2	1.5	3.0	-	-
Hexen-(1)	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexan	1.4	7.5	15.6	20.7	48.2	99.6	100.0

9.2.4. mit 18 als Katalysator

Katalysator 238 mg 18 ≙ 0.94 mg-Atom Pt

Reaktionsdauer 30 Stunden

Wasserstoffaufnahme 1725 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	4	6	9	11	14.5	30
Hexin-(3)	91.2	76.1	39.3	8.9	-	-
cis-Hexen-(3)	7.0	19.5	48.9	71.3	15.4	-
trans-Hexen-(3)	0.6	1.4	3.3	3.9	9.0	-
cis-Hexen-(2)	0.1	0.2	0.6	1.0	2.7	-
trans-Hexen-(2)	0.1	0.3	0.4	1.6	7.2	-
Hexen-(1)	-	-	-	-	-	-
n-Hexan	1.0	2.5	7.0	13.1	65.6	100

9.2.5. mit 14 als Katalysator

Katalysator 205 mg 14 ≙ 0.49 mg-Atom Pd, 0.49 mg-Atom Pt

Reaktionsdauer 24.5 Stunden

Wasserstoffaufnahme 1115 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	3	5.5	7.5	8.5	11.5	24
Hexin-(3)	81.1	40.3	-	-	-	-
cis-Hexen-(3)	15.6	50.5	64.9	47.5	7.3	2.3
trans-Hexen-(3)	1.3	4.1	17.5	26.0	33.5	16.7
cis-Hexen-(2)	0.3	0.9	4.0	6.2	10.6	10.4
trans-Hexen-(2)	0.4	1.3	7.3	12.9	35.1	40.0
Hexen-(1)	-	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5
n-Hexan	1.2	2.9	6.1	7.2	13.1	30.0

9.2.6. mit 13 als Katalysator

Katalysator	100 mg 13 ≙ 0.40 mg-Atom Pd, 0.40 mg-Atom Ni
Reaktionsdauer	136.5 Stunden
Wasserstoffaufnahme	792 ml

Produktzusammensetzung

Zeit (Stunden)	23	94.5	111.5	136.5
Hexin-(3)	85.6	38.1	32.1	25.5
cis-Hexen-(3)	12.6	54.0	58.5	62.6
trans-Hexen-(3)	1.0	4.2	5.1	6.3
cis-Hexen-(2)	0.2	1.0	1.3	1.7
trans-Hexen-(2)	0.4	1.7	2.0	2.7
Hexen-(1)	-	0.1	0.1	0.1
n-Hexan	0.2	0.8	0.9	1.2

Literaturverzeichnis

1) F.A. Cotton
Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 389 (1966)

2) a) R.B. King
Progr. Inorg. Chem. 15, 287 (1972)

b) H. Vahrenkamp
Struct. Bond. 32, 1 (1977)

c) Transition Metal Clusters (Hrsg. B.F.G. Johnson)
Verlag J. Wiley, Chichester 1980

d) P. Chini
J. Organomet. Chem. 200, 37 (1980)

e) E.L. Muetterties
J. Organomet. Chem. 200, 177 (1980)

3) a) G.A. Ozin
Acc. Chem. Res. 10, 287 (1977)

b) E.L. Muetterties
Angew. Chem. 90, 577 (1978)

4) a) K. Wade
in Lit. 2c), S. 193

b) A.J. Stone
Inorg. Chem. 20, 563 (1981)

5) a) A.L. Robinson
Science 194, 1150 (1976)

b) C.U. Pittman und R.C. Ryan
Chemtech. 8, 170 (1978)

c) G. Webb
in Catalysis, Vol. 2, Spec. Per. Rep.. 174 (1978)

d) R. Ugo, R. Psaro, G.M. Zanderighi, J.M. Basset, A. Theolier und A.K. Smith
in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3, Plenum Press, New York 1979, S. 579

e) C.U. Pittman, R.C. Ryan, J. McGee und J.P. O'Connor
J. Organomet. Chem. 178, C 43 (1979)

f) G. Huttner
Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 261 (1979)

g) D.L. Beach und T.P. Kobylinski
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 933 (1980)

h) R. Whyman
in Lit. 2c), S. 545

i) J. Müller, B. Passon und S. Schmitt
J. Organomet. Chem. 195, C21 (1980)

6) US Pat. Nr. 3 833 634 (1974), 3 878 214, 3 878 290, 3 878 292 (1975), 3 944 588, 3 948 965, 3 952 039, 3 957 857, 3 968 136 (1976)

7) a) M.A. Andrews und H.D. Kaesz
J. Am. Chem. Soc. 99, 6763 (1977)

b) E.L. Muetterties
Pure Appl. Chem. 50, 941 (1978)

c) G. Huttner, J. Schneider, H.D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt
Angew. Chem. 91, 82 (1979)

8) H. Beurich und H. Vahrenkamp
Angew. Chem. 93, 128 (1981)

9) F. Richter und H. Vahrenkamp
Angew. Chem. 92, 66 (1979)

10) D.A. Dowden
in Catalysis, Vol. 2, Spec. Per. Rep., 1 (1978)

11) a) R. Pierantozzi, K.J. McQuade, B.C. Gates, M. Wolf, H. Knözinger und W. Ruhmann
J. Am. Chem. Soc. 101, 5436 (1979)

b) G.L. Geoffrey
Acc. Chem. Res. 13, 469 (1980)

c) T.C. Wong, L.F. Brown und G.L. Haller
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 71, 519 (1981)

d) M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Uchida, K. Yasufuku und H. Yamazaki
Chemistry Letters, 143 (1981)

12) a) W.L. Gladfelter und G.L. Geoffrey
Adv. Organomet. Chem. 18, 207 (1980)

b) P.R. Raithby
in Lit. 2c), S. 83

13) C.G. Kuehn und S. S. Isied
Progr. Inorg. Chem. 27, 153 (1980)

14) a) H. Vahrenkamp
Angew. Chem. 87, 363 (1975)

b) P.J. Vergamini und G.J. Kubas
Progr. Inorg. Chem. 21, 261 (1976)

15) J. Chatt und D.M.P. Mingos
J. Chem. Soc. (A), 1243 (1970)

16) F. Richter und H. Vahrenkamp
Angew. Chem. 90, 916 (1978)

17) P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 93, 6326 (1971)

18) a) L.E. Bennet
Progr. Inorg. Chem. 18, 1 (1973)

b) A. Müller
Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 452 (1980)

19) Iron-Sulfer Proteins (Hrsg. W. Lovenberg)
Academic Press, New York 1973

20) a) C.W. Carter, J. Kraut, S.T. Freer, R.A. Alden, L.C. Sieker, E.T. Adman und L.H. Jensen
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 69, 3526 (1972)

b) E.T. Adman, L.C. Sieker und L.H. Jensen
J. Biol. Chem. 248, 3987 (1973)

21) W.V. Swang und J.C. Rabinovitz
Ann. Rev. Biochem. 49, 139 (1980)

22) a) R.P. Hanslik
Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry,
Academic Press, New York 1976, S. 158

b) C.D. Garner
in Lit. 2c), S. 290

23) a) Lit. 11a)

b) M.S. Paquette und L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 102, 6621 (1980)

c) H. Vahrenkamp, D. Steiert und P. Gusbeth
J. Organomet. Chem. 209, C17 (1981) und dort zit. Lit.

d) M. Chetcuti, M. Green, J.A.K. Howard, J.C. Jefferty, R.M. Mills, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone, A.A. Wilson und P. Woodward
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1057 (1980)

24) a) Lit. 49)

b) P.J. Göttsch
Dissertation, Aachen (1980)

25) The chemistry of the thiol group
in "The Chemistry of Functional Groups" (Hrsg. S. Patai)
J. Wiley, London 1974

26) H. Köpf und M. Schmidt
Angew. Chem. 77, 965 (1965)

27) V. Küllmer und H. Vahrenkamp
Chem. Ber. 109, 1560 (1976)

28) R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre und F. Conti
J. Chem. Soc. (A), 522 (1971)

29) a) B. Kreutzer, P. Kreutzer und W. Beck
Z. Naturforsch. 27b, 461 (1972)

b) C.E. Briant, G.R. Hughes, P.C. Minshall und D.M.P. Mingos
J. Organomet. Chem. 202, C18 (1980)

30) E.A.V. Ebsworth, H.M. Ferrier, B.J.L. Henner, D.W.H. Rankin, F.J.S. Reed, H.E. Robertson und J.D. Whitelock
Angew. Chem. 89, 495 (1977)

31) R. Graves, J.M. Homan und G.L. Morgan
Inorg. Chem. 9, 1592 (1970)

32) a) Lit. 29a)

b) M. Schmidt und G.G. Hoffmann
Z. Naturforsch. 33b, 1334 (1978)

33) T. Yoshida und S. Otsuka
Inorg. Synth. 19, 107 (1979)

34) T. Miyamata
J. Organomet. Chem. 134, 335 (1977)

35) a) Lit. 26)

b) Lit. 31)

c) W. Beck, W. Danzer und G. Thiel
Angew. Chem. 85, 625 (1973)

d) M. Sato, F. Sato und M. Yoshida
J. Organomet. Chem. 31, 415 (1971)

36) W. Keim
Dissertation, Aachen (1963)

37) B. Bogdanović, R. Goddard, P. Göttsch, C. Krüger, K. Schlichte und Y.-H. Tsay
Z. Naturforsch. 34b, 609 (1979)

38) E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke
J. Organomet. Chem. 97, 183 (1975)

39) K. Shobatake und K. Nakamoto
J. Am. Chem. Soc. 92, 3339 (1970)

40) D.M. Adams und A. Squire
J. Chem. Soc. (A), 1808 (1970)

41) M. Schmidt und G.G. Hoffmann
Z. anorg. allg. Chem. 464, 209 (1980)

42) B.L. Shaw
Proc. Chem. Soc., 247 (1960)

43) S.P. Gubin, A.Z. Rubezhov, B.L. Winch und A. Nesmeyanov
Tetrahedron Lett. 39, 2881 (1964)

44) F.R. Hartley
The Chemistry of Platinum and Palladium,
Applied Science Publishers, London 1973

45) B. Gerding
Dissertation, Essen (1979)

46) G. Carturan, A. Scrivanti und F. Morandini
Angew. Chem. 93, 103 (1981)

47) L. Abis, A. Sen und J. Halpern
J. Am. Chem. Soc. 100, 2915 (1978)

48) S.J. Okrasinski und J.R. Norton
J. Am. Chem. Soc. 99, 295 (1977)

49) R. Benn, B. Bogdanović, P. Göttsch und K. Schlichte
Z. Naturforsch. 35b, 200 (1980)

50) I. Moiseev, T.A. Stromnova, M.N. Vargafting, G.J. Mazo,
L.G. Kuz'mina und Y.T. Struchov
J. Chem. Soc. 27 (1978)

51) a) Lit. 37)

b) C.H. Wei und L.F. Dahl
Cryst. Struct. Comm. 4, 583 (1975)

52) F. Y.-K. Lo
Dissertation, Madison (1979); Diss. Abstr. B 40, 4810 (1980)

53) a) Y. Kobayashi, Y. Iitaka und H. Yamazaki
Acta Cryst. B28. 899 (1972)

b) A. Ducriux, H. Felkin, C. Pascard und G.K. Turner
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 615 (1975)

c) H. Werner, A. Kühn, D.J. Tune, C. Krüger, D.J. Brauer,
J.C. Sekutowski und Y.-H. Tsay
Chem. Ber. 110, 1763 (1977)

d) P.W. Jolly, C. Krüger, K.P. Schick und G. Wilke
Z. Naturforsch. 35b, 926 (1980)

54) H. Werner
Adv. Organomet. Chem. 19, 167 (1981)

55) a) J.M. Coleman, A.J. Wojcicki, P.J. Pollick und L.F. Dahl
Inorg. Chem. 6, 1237 (1967)

b) W.K. Dean und V.K. Vanderveer
J. Organomet. Chem. 146, 143 (1978)

56) K. Jonas und C. Krüger
Angew. Chem. 92, 513 (1980)

57) a) S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P.L. Stanghellini
J. Chem. Soc. Dalton, 46 (1980)

b) I.A. Oxton, D.B. Powell, P. Skinner und H. Werner
Inorg. Chim. Acta 47, 177 (1981)

c) N. Kamijo und H. Terauchi
J. Chem. Phys. 74, 1944 (1981)

d) H. Werner, W. Bertleff und U. Schubert
Inorg. Chim. Acta 43, 199 (1980)

58) a) G.W. Bushnell, K.R. Dixon, P.M. Moroney, A.D. Rattray und Ch'eng Wan
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 709 (1977)

b) P.M. Bailey, A. Keasey und P.M. Maitlis
J. Chem. Soc. Dalton, 1825 (1978)

59) O. Weisser und S. Landa
Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications,
Oxford 1973, S. 309

60) Lit. 59), S. 285

61) R. Krabetz und D. Mross
in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 13,
Weinheim 1977, S. 517

62) H.G. Karmann
Dissertation, Bochum (1970)

63) US Pat. Nr. 3 467 728 (1969); C.A. 71, 123493 m (1969)

64) I.E. Sosnia und T.V. Meshcheryakova
C.A. 71, 123405 j (1969)

65) A.A. Morton und E. Lanpher
J. Org. Chem. 20, 839 (1955)

66) I.V. Gastunskaya, V.S. Petrova, A.I. Leonova, V.A. Mironova, M. Aubaker und B.S. Kazamskii
C.A. 67, 21276 t (1967)

67) Lit. 59), S. 366

68) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex
E. Merck AG, Darmstadt

69) M.S. Kharasch und C.F. Fuchs
J. Org. Chem. 9, 364 (1944)

70) R.B. King und F.G.A. Stone
Inorg. Synth. 7, 101 (1963)

71) W. Kuran und A. Musco
Inorg. Chim. Acta 12, 187 (1975)

72) a) B. Bogdanović
Dissertation, Aachen (1962)

b) G. Wilke und B. Bogdanović
Angew. Chem. 73, 756 (1961)

c) Lit. 24a)

73) a) E.O. Fischer und G. Bürger
Chem. Ber. 94, 2409 (1961)

b) W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk
J. Am. Chem. Soc. 83, 1601 (1961)

74) M. Sakakibaro, Y. Takahashi, S. Sakai und Y. Ishii
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 396 (1969)

75) Studiengesellschaft Kohle mbH
Belg. Pat. Nr. 631172 (1964); C.A. 61, P 690 d (1964)

76) B. Henc, P.W. Jolly und K.P. Schick
private Mitteilung

77) Y. Tatsuno und T. Yoshida
Inorg. Synth. 19, 220 (1979)

78) B.E. Mann, R. Pietropaolo und B.L. Shaw
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2390 (1973)

79) S. O'Brien
J. Chem. Soc. (A), 9 (1970)

80) A.I. Lazutkina und A.M. Lazutkin
USSR Pat. Nr. 626096 (1978); C.A. 84, P 215557 k (1978)

81) J. Lukas
Inorg. Synth. 15, 75 (1974)

82) B.L. Shaw und N. Sheppard
Chem. and Ind. 517 (1961)

83) B.E. Mann, B.L. Shaw und G. Shaw
J. Chem. Soc. (A), 3536 (1976)

84) a) G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann und F. Weeke
J. Chrom. 122, 55 (1976)

b) G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke
Chromatographia 10, 580 (1977)

85) Programm SHELX
G.M. Sheldrick
unveröffentlicht

86) X-Ray-Structure Determination
G.H. Stout und L.H. Jensen
The Macmillan Company, London 1968

87) Programm GBLD
R.A. Sparks und K.N. Trueblood
unveröffentlicht

88) D.T. Cromer und J.T. Waber
Acta Cryst. 18, 104 (1965)

89) D.T. Cromer und D. Liberman
J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970)

90) R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson
J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965)

Lebenslauf

27. Dezember 1954	geboren als Sohn des Bergassessors Karl-Albert Rubach und seiner Ehefrau Berta in Essen
1961 - 1965	Besuch der Gemeinschaftsschule am Steigerweg, Mülheim a.d. Ruhr
1965 - 1966	Besuch des Staatlichen Gymnasiums, Mülheim a.d. Ruhr
1966 - 1971	Besuch des Gymnasium Petrinum, Brilon
1971 - 1973	Besuch des Humboldt-Gymnasiums, Essen
14. Mai 1973	Reifeprüfung
WS 1973/74	Studienbeginn an der Ruhr-Universität Bochum
WS 1975/76	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
SS 1976	Zwischenprüfung in Anglistik
WS 1977/78	Diplom-Biologen-Vorprüfung
WS 1977/78	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Dezember 1977 bis Dezember 1978	Anfertigung der Diplomarbeit bei Dr. O. Ermer am Lehrstuhl für organische Chemie I (Prof. Dr. W. Roth) an der Ruhr-Universität Bochum "Konformation zweier gespannter alkylsubstituierter Äthylene"
Februar 1979	Beginn der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr

Verzeichnis der Verbindungen

1a	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)NiSH]_2$
1	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ni$
2	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni$
3	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pd$
3a	$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pd$
4	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Pd$
4a	$(\eta^3\text{-}C_4H_7)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Pd$
5	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Pt$
5a	$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Pt$
6	$(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Pt$
6a	$(\eta^3\text{-}C_4H_7)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Pt$
7	$(PCy_3)_2(SH)PdH$
8	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_x$
8a	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_x$
9	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSH]_2$
9a	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSH]_2$
10	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdSPd(\eta^3\text{-}C_4H_7)]_2$
11	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPd(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$
12	$(PPh_3Pd)_4(\mu^2\text{-}C_3H_5)_2S\cdot THF$
13	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSNi(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$
14	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$
15	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Pd_3S_2]^-[Li(THF)_4]^+$
15a	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_3Pd_3S_2]^-[Li(THF)_4]^+$
16	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Pd_3S_2]^-[N(n\text{-}Bu)_4]^+$
17	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSH]_x$
17a	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSH]_x$
18	$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PtSPt(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_x$
19	$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PtSPt(\eta^3\text{-}C_4H_7)]_x$